

Section

J. LEFÈVRE

# La Liquéfaction des gaz et ses applications

GAUTHIER-VILLARS

MASSON ET C<sup>o</sup>

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

COLLABORATEURS

## Section de l'Ingénieur

MM.	MM.	MM.
Alain-Abadie.	Gassaud.	Margerie.
Alheilg.	Gastine.	Meyer (Ernest).
Ariès (Comm <sup>t</sup> ).	Gautier (Henri).	Michel-Lévy.
Armengaud jeune.	Godard.	Minel (P.).
Arnaud.	Gossot (L <sup>t</sup> -C <sup>l</sup> ).	Minet (Ad.).
Barillot.	Gouilly.	Miron.
Bassot (G <sup>al</sup> ).	Grouvelle (Jules).	Moëssard (C <sup>l</sup> ).
Baume-Pluvinel (de la)	Guenez.	Moissan.
Bérard (A.).	Guye (C. Eug.).	Moissenet.
Bergeron (J.).	Guye (Ph.-A.).	Monnier.
Berthelot.	Guillaume (Ch.-Ed.).	Moreau (Aug.).
Bertin.	Guyou (Comm <sup>t</sup> ).	Müller (Ph. T.).
Bertrand (L.)	Haller (A.).	Niewenglowski (fi. II.).
Biglia.	Hatt.	Naudin (Laurent).
Billy (Ed. de).	Hébert.	Ocagne (d').
Bloch (Fr.).	Hennebert (C <sup>l</sup> ).	Otto (M.).
Blondel.	Henriet.	Ouvrard.
Boire (Em.).	Hérisson.	Paloque.
Bordet.	Hospitalier (E.).	Périsse (L.).
Bornecque.	Hubert (H.).	Perrin.
Boucheron (H.).	Hutin.	Perrotin.
Bourlet.	Jacométy.	Picou (R.-V.).
Boursault (H.)	Jacquet (Louis).	Poulet (J.).
Boussac (A.)	Jaubert.	Prud'homme.
Candlot.	Jean (Ferdinand).	Rateau.
Caspari.	Labbé (H.).	Resal (J.).
Charpy (G.).	Launay (de).	Ricaud.
Clerc (L.-P.).	Laurent (H.).	Rocques (X).
Clugnet.	Laurent (P.).	Rocques-Desvallées.
Croneau.	Laurent (Th.).	Rouché.
Damour.	Lavergne (Gérard).	Sarrau.
Dariès.	Léauté (H.).	Sartiaux (E.).
Defforges (L <sup>t</sup> -Col.).	Le Chatelier (H.).	Sauvage.
Delafond.	Lecornu.	Seguela.
Drzewiecki.	Lecomte.	Seyrig (T.).
Dudebout.	Lefèvre (J.).	Sidersky.
Dufour (A.).	Lejeal.	Simart.
Dumont (G.).	Leloutre.	Sinigaglia.
Duquesnay.	Lenicque.	Sorel (E.).
Durin.	Le Verrier.	Trillat.
Dwelshauvers-Dery.	Lindet (L.).	Urbain.
Fabre (Ch.).	Lippmann (G.).	Vallier (Comm <sup>t</sup> ).
Fabry.	Loppé.	Vermand.
Fourment.	Lumière (A.).	Viaris (de).
Fribourg (C <sup>l</sup> ).	Lumière (L.).	Vigneron.
Frouin.	Madamet (A.).	Vivet (L.).
Gages (Cap.)	Magnier de la Source.	Wallon (E.).
Garnier.	Marchena (de).	Widmann.
		Witz (Aimé).

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE

DES

AIDE-MÉMOIRE

PUBLIÉE

SOUS LA DIRECTION DE M. LIÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

LEFÈVRE — La Liquéfaction des Gaz et ses applications 1

*Ce volume est une publication de l'Encyclopédie  
scientifique des Aide-Mémoire ; L. Isler, Secrétaire  
général, 20, boulevard de Courcelles, Paris.*

N° 2/5 B

ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

PUBLÉE SOUS LA DIRECTION

DE M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT.

---

LA  
LIQUÉFACTION DES GAZ

ET

SES APPLICATIONS

PAR

JULIEN LEFÈVRE

Professeur à l'École des Sciences  
et à l'École de médecine de Nantes



PARIS

GAUTHIER-VILLARS,	MASSON ET C <sup>ie</sup> , ÉDITEURS,
IMPRIMEUR-ÉDITEUR	LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
Quai des Grands-Augustins, 55	Boulevard Saint-Germain, 120
(Tous droits réservés)	

*OUVRAGES DE L'AUTEUR PARUS  
DANS LA COLLECTION DE L'ENCYCLOPÉDIE*

---

- I. La Spectroscopie.**
- II. La Spectrométrie.**
- III. L'Éclairage : Éclairage électrique.**
- IV. L'Éclairage : Éclairage aux gaz, aux huiles,  
aux acides gras, etc.**
- V. La Liquéfaction des gaz et ses Applications.**

## PRÉFACE

---

Les recherches relatives à la liquéfaction des gaz, commencées par Faraday vers 1820, n'ont été terminées que tout récemment ; c'est seulement dans ces dernières années que les gaz les plus incoercibles ont été réduits en liquides statiques. Les derniers travaux, qui ont amené de grands progrès dans la production des températures très basses, ont appelé l'attention sur ce sujet ; aussi le moment nous a-t-il paru propice pour résumer, dans ce volume, les recherches relatives à la liquéfaction, les propriétés des gaz liquéfiés et leurs applications. Cette étude, outre l'intérêt qui s'attache à la question elle-même, présente l'avantage de montrer, dans tout leur développement, les phases successives par lesquelles a passé la résolution d'un des problèmes les plus importants de la physique.

Si l'étude de la liquéfaction paraît terminée au point de vue théorique, il n'en est pas de même au point de vue des applications et en particulier de la production des grands froids.

Jusqu'ici l'industrie n'a utilisé que les gaz pouvant être amenés à l'état liquide, à la tempé-

rature ordinaire, par la compression seule; ces gaz sont employés surtout dans les machines frigorifiques, pour la fabrication de la glace et la production de l'air froid. Les appareils qui permettent aujourd'hui d'obtenir l'air liquide dans des conditions économiques n'ouvriront pas seulement une voie nouvelle aux recherches de laboratoire; elles permettront également à l'industrie de réaliser des températures encore inconnues et feront naître évidemment un grand nombre d'applications nouvelles. Il y a donc intérêt à connaître les méthodes dont nous disposons aujourd'hui pour la production des grands froids, les résultats qu'elles peuvent fournir et les limites qu'elles semblent ne pouvoir dépasser.

Il nous a paru indispensable de rappeler d'abord, dans une première partie très courte, les principes et les formules sur lesquels s'appuient les méthodes expérimentales décrites dans la seconde partie de l'ouvrage.

Le point critique, qui joue un rôle si important dans la liquéfaction, a été, depuis Andrews, l'objet de nombreux travaux, et les recherches récentes paraissent avoir élucidé complètement les phénomènes qui se produisent à cette température; ces travaux sont résumés dans un chapitre spécial.

JULIEN LEFÈVRE



# LA LIQUÉFACTION DES GAZ

---

## PARTIE THÉORIQUE

---

**1. Définition.** — On sait que la matière se présente à nos yeux sous trois états, l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux.

On appelle *liquéfaction* le passage de l'état gazeux à l'état liquide. On réserve généralement ce terme pour les gaz et l'on désigne plutôt par condensation le retour à la forme liquide des vapeurs provenant de corps dont le point d'ébullition est supérieur à la température ambiante.

**2. Propriétés des liquides.** — Nous rappellerons sommairement les propriétés essentielles des liquides et des gaz. Les *fluides*, c'est-à-dire les liquides et les gaz, n'ont pas de forme propre et prennent immédiatement celle des vases dans lesquels on les enferme. Cependant les liquides possèdent un volume invariable à température constante, quelle que soit la forme du vase qui les contient; en outre, ils sont peu compressibles et peu élastiques.

**3. Propriétés des gaz.** — Les propriétés des gaz exigent une étude plus complète. Tout d'abord, ces fluides sont caractérisés par leur *expansibilité* : en vertu de cette propriété, ils remplissent immédiatement tout le volume qu'on leur offre, quelque grand qu'il soit, et ils exercent une pression sur les parois du vase qui les contient et sur les objets avec lesquels ils se trouvent en contact ; c'est ce qu'on appelle la *pression* ou la *force élastique* des gaz. De plus, les gaz sont très compressibles et très élastiques.

**4. Lois de Mariotte et de Gay-Lussac.** — Vers 1670, Mariotte et Boyle ont donné simultanément la loi suivante, relative à la compressibilité des gaz.

*A une température constante, les volumes occupés par une même masse de gaz sont inversement proportionnels aux pressions qu'elle supporte.*

Si l'on désigne par  $v$  le volume occupé par une masse de gaz sous la pression  $p$ , on a donc

$$pv = c^{\text{te}}.$$

D'un autre côté, Gay-Lussac a donné une seconde loi, relative à l'action de la température.

*Le coefficient de dilatation est le même pour tous les gaz ; il est indépendant de la température et de la pression et égal à  $\frac{1}{273}$ .*

En tenant compte de ces deux lois et appelant  $p_0$  et  $v_0$ , la pression et le volume de la masse considérée à  $0^\circ$ ,  $\alpha$ , le coefficient des gaz et  $t$ , la température, on a la formule générale

$$\frac{pv}{1 + \alpha t} = p_0 v_0,$$

ou, d'après la forme indiquée par Clapeyron,

$$(1) \quad pv = RT,$$

en posant

$$R = \frac{p_0 v_0}{273}, \quad T = 273 + t.$$

T représente donc la température absolue, comptée à partir de  $-273^\circ$ .

En réalité, aucune des deux lois précédentes n'est rigoureuse; mais l'écart, assez considérable pour les gaz voisins de leur point de liquéfaction (anhydride sulfureux, chlore, ammoniac, etc.), est faible, au contraire, pour les gaz regardés autrefois comme permanents <sup>(1)</sup>: oxygène, hydrogène, azote, oxyde de carbone, méthane, bioxyde d'azote. Pour ce qui concerne la loi de Mariotte, l'hydrogène seul est un peu moins compressible que ne l'indique cette loi; tous les autres gaz sont plus compressibles aux basses pressions, puis se comportent, aux pressions

---

(1) Nous conserverons cette désignation, qui est commode, bien qu'il n'existe plus aujourd'hui de gaz permanents.

élevés, comme l'hydrogène. Le produit  $pv$  passe donc alors par un minimum. Pour les très faibles pressions, tous les gaz semblent se rapprocher de la loi.

Les lois de Mariotte et de Gay-Lussac semblent donc s'appliquer à un état limite, et l'on est convenu d'appeler *gaz parfait* un gaz qui les suivrait exactement.

**5. Loi de Joule.** — Une troisième loi, également importante et relative à l'énergie des gaz, a été indiquée par Joule vers 1845. Une expérience bien connue montre que la compression des gaz dégage de la chaleur ; inversement, leur détente est accompagnée d'un refroidissement. Joule a cherché, après Gay-Lussac, si ce refroidissement est dû uniquement à ce que l'augmentation de volume est accompagnée d'un travail extérieur, ou s'il provient en partie d'un travail moléculaire intérieur.

Deux vases II et H' (*fig. 1*) sont réunis par un tube muni d'un robinet et placés dans un même calorimètre, contenant assez peu d'eau pour rendre sensibles les moindres variations de température : le réservoir II est plein d'air comprimé d'avance à 22 atmosphères ; H' est vide. Quand on ouvre brusquement le robinet, le gaz se détend sans accomplir aucun travail extérieur, et l'on n'observe aucune variation de température. Si les deux récipients sont placés dans

des calorimètres différents, on observe que le vase II se refroidit au moment de la détente et emprunte, au calorimètre qui le renferme, une quantité de chaleur qui est intégralement restituée au calorimètre entourant le réservoir II' ; il y a, en effet, dans ce cas, production d'un tra-

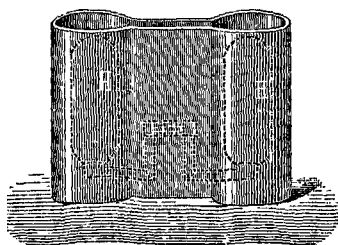


Fig. 1. — Expérience de Joule.

vail extérieur dans le premier récipient, destruction d'un travail égal dans le second. Cette dernière expérience montre que l'invariabilité de la température observée dans la première n'est pas due à un défaut de sensibilité. L'énergie interne d'un gaz ne varie donc pas avec sa pression ; c'est ce qu'exprime la loi de Joule.

*A une même température, l'énergie interne <sup>(1)</sup> d'une masse de gaz est invariable :*

---

(1) On sait qu'on nomme *énergie interne* ou *potentielle* d'un corps la quantité totale de chaleur que ce corps est susceptible de dégager par le travail des forces moléculaires.

*elle ne dépend pas du volume, ni par conséquent de la pression du gaz.*

Comme les précédentes, cette loi n'est qu'une loi approchée. Des expériences plus précises, faites par Joule et lord Kelvin, en 1854, par une méthode fondée sur les lois de l'écoulement des gaz à travers les cloisons poreuses, ont montré que la détente sans travail extérieur est accompagnée, pour l'air et pour l'acide carbonique, d'un léger abaissement de température. A différentes températures, on a trouvé pour ce refroidissement des valeurs qui sont à peu près exactement en raison inverse du carré de la température absolue, de sorte qu'on peut, dans la pratique, calculer ce refroidissement par la formule

$$(2) \quad \theta = A \left( \frac{273}{T} \right)^2 p,$$

$p$  étant la différence des pressions en atmosphères.  $A$  représente le refroidissement pour une différence de pression de 1 atmosphère entre les deux faces de la cloison poreuse, à 0° C. Les valeurs de  $A$  pour l'air et pour l'acide carbonique ont été fixées à 0,276 et 1,388.

On voit que le refroidissement est d'autant plus faible que le gaz suit mieux la loi de Mariotte. Pour l'hydrogène, il se produit une très légère augmentation de température; néanmoins

le calcul montre que, dans tous les cas, il y a un petit accroissement de l'énergie.

Les gaz parfaits suivraient seuls exactement la loi de Joule, qui peut d'ailleurs se déduire de celle de Gay-Lussac.

### 6. Lignes isothermiques et adiabatiques.

— Lorsqu'un gaz subit une transformation, il est commode de représenter ses états successifs par une courbe, comme l'a imaginé Clapeyron. Il existe toujours une relation entre le volume de ce fluide, sa pression et sa température, de sorte qu'il n'y a en réalité que deux variables indépendantes. L'état du gaz est donc généralement déterminé quand on connaît par exemple son volume et sa pression, et on peut le représenter par une courbe obtenue en prenant pour abscisses les volumes et pour ordonnées les pressions.

Parmi les transformations que peut subir un gaz, les plus importantes sont les suivantes :

Lorsque la température reste constante, le gaz, supposé parfait, obéit à la loi de Mariotte :

$$pv = K.$$

On a, pour chaque température, une hyperbole équilatère ayant pour asymptotes les axes coordonnés ; ces lignes sont appelées *isothermes*.

Une transformation accomplie sans communication de chaleur avec l'extérieur, c'est-à-dire

sans variation de chaleur, est figurée par une ligne adiabatique.

On a dans ce cas, d'après une relation connue de thermodynamique :

$$(3) \quad pv^\gamma = c^{te}$$

C'est l'équation de Laplace.

C'est encore une courbe hyperbolique ayant pour asymptotes les axes coordonnés. Sur la

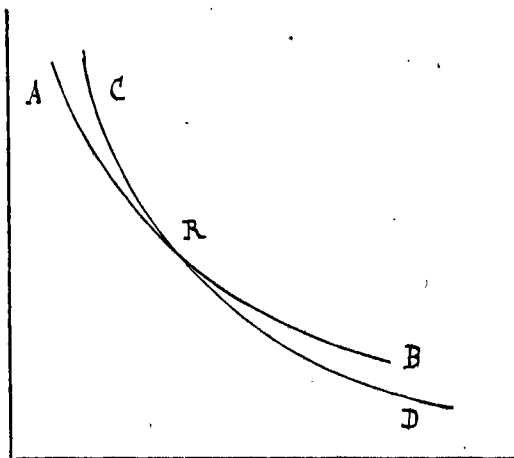


Fig. 2. — Ligne isotherme et ligne adiabatique.

fig. 2, AB est l'expression de la loi de Mariotte, CD représente une transformation adiabatique.

**7. Refroidissement produit par une détente adiabatique.** — Une telle transformation, s'effectuant sans perte ni gain de chaleur,



doit être nécessairement accompagnée d'un abaissement de température, le gaz fournissant lui-même la chaleur équivalente au travail extérieur accompli dans sa dilatation.

La thermodynamique (1) donne, dans ce cas, en appelant  $\gamma$  le rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz :

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma-1}$$

ou

$$(4) \quad \frac{T}{T_0} = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}},$$

puisque

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\gamma}.$$

Cette formule montre qu'on obtient des abaissements de température considérables, même pour de faibles détentes : c'est ainsi que M. Cailletet a produit des froids suffisants pour liquéfier les gaz réputés jusque-là permanents.

**8. Vaporisation et liquéfaction.** — La transformation d'un liquide en vapeur peut être étudiée facilement en appliquant à ce phénomène les deux principes de la thermodynamique.

Considérons un certain poids de substance,

(1) A. WITZ. — *Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs*, 2<sup>e</sup> édition. Encyclopédie des Aide-mémoire. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

par exemple 1 kilogramme, partie à l'état de liquide, partie à l'état de vapeur saturante, et faisons parcourir à ce mélange une série de transformations constituant un cycle de Carnot. Le mélange occupe d'abord un volume  $Om$ , à  $t^\circ$  et sous la pression  $Mm$  (fig. 3); au contact d'une

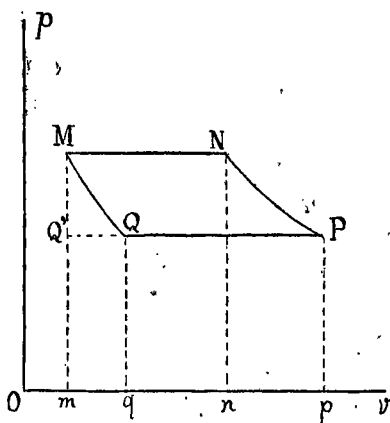


Fig. 3. — Vaporisation et liquéfaction.

source de chaleur, une certaine quantité de liquide peut se vaporiser sans changement de température : le volume augmente de  $Om$  à  $On$  et la pression ne change pas ; on a l'isotherme  $MN$ . Si l'on opère ensuite une détente adiabatique, représentée par  $NP$ , la température s'abaisse de  $dt$ . Le cycle se complète par une nouvelle transformation isotherme, effectuée au contact d'un réfrigérant, et par une compression adiabatique

QM, qui ramène le système à la température initiale  $t$ .

Le travail effectué dans cette série de transformations est mesuré par l'aire MNPQ, ou sensiblement par le produit  $MN \times MQ'$ , à cause des dimensions infiniment petites des côtés MQ et NP. Si P est le poids de liquide vaporisé dans la transformation isothermique MN, et  $u$  et  $u'$ , les volumes spécifiques du liquide et de sa vapeur saturante,

$$MN = P(u' - u).$$

D'ailleurs MQ' est la variation de pression  $dp$  correspondant à la variation de température  $dt$ .

Le travail produit est donc

$$P(u' - u)dp,$$

et la chaleur équivalente

$$\frac{P}{E} (u' - u)dp,$$

E étant l'équivalent mécanique de la chaleur.

D'un autre côté, la chaleur fournie par le foyer est  $P\lambda$ , en appelant  $\lambda$  la chaleur latente de vaporisation.

Appliquons le théorème de Carnot

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

On a

$$T_1 - T_2 = dt, \quad T_2 = T.$$

Donc

$$\frac{1}{E} \frac{P(u' - u)dp}{P\lambda} = \frac{dt}{T},$$

et

$$(5) \quad \lambda = \frac{T}{E} (u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

On voit que  $\frac{dp}{dt}$  est de même signe que  $u' - u$ , par conséquent positif, car la vaporisation est, toujours accompagnée d'un accroissement de volume. Il résulte de là que le point d'ébullition s'élève avec la pression.

**9. Point critique.** — D'après la formule précédente, la chaleur de vaporisation  $\lambda$  dépend de deux facteurs  $u' - u$  et  $\frac{dp}{dt}$ , dont le premier augmente rapidement avec la température, tandis que le second va en diminuant; elle s'annule donc lorsqu'on a  $u' = u$ , c'est-à-dire lorsque la vaporisation se fait sans aucun changement de volume. Cette condition définit la température critique dont l'existence a été révélée par les expériences indiquées plus loin (p. 35).

---

# PARTIE PRATIQUE

---

## CHAPITRE PREMIER

---

### LIQUÉFACTION DES GAZ NON PERMANENTS

**10. Historique.** — Au commencement du xvii<sup>e</sup> 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*, OEuvres, 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 atmosphères, le vit se changer en un liquide transparent. D'un autre côté, Monge et Clouet liquéfièrent l'anhydride sulfureux sec en le faisant arriver dans un vase maintenu à  $-10^{\circ}$ , et Guyton de Morveau, en 1799, obtint le même résultat avec le gaz ammoniac, en le refroidissant à  $-50^{\circ}$  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*.

#### 11. 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. 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, nous avons montré que 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.

Nous avons donc deux procédés pour amener les gaz à l'état liquide : le premier est absolument général ; l'autre, comme nous le verrons plus loin, 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 énergique.

**12. 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  $-40^{\circ}$  ; 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  $-50^{\circ}$ . Ces mélanges auraient néanmoins suffi pour le cyanogène, qui se liquéfie à  $-20^{\circ}$ , pour le chlore, qui se transforme à  $-35^{\circ}$  en un liquide jaune d'or, pour 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 énergique 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 Cailletet, avec production d'un travail extérieur (p. 14), soit en utilisant seulement le travail interne (machine Linde).

Telles sont les méthodes employées actuellement pour obtenir de basses températures ; elles permettent aujourd'hui de liquéfier tous les gaz par le refroidissement seul. Nous les trouverons appliquées dans un certain nombre des recherches que nous allons passer en revue.

**13. Liquéfaction par la pression seule.** — La compression peut aussi être employée seule ; ainsi l'acide sulfureux se liquéfie à  $7^{\circ},5$  sous une pression de 3 atmosphères ; à  $15^{\circ}$ , il suffit d'une pression de 4 atmosphères pour le chlore, de 40 atmosphères pour l'acide chlorhydrique. A  $10^{\circ}$ , l'acide sulfhydrique n'exige que 17 atmosphères, le gaz ammoniac 6,4 atmosphères, l'anhydride carbonique 36. Le cyanogène et le protoxyde d'azote deviennent liquides à  $7^{\circ},2$ , sous des pressions respectives de 3,7 et de 50 atmosphères.

C'est ainsi que ces huit gaz ont été liquéfiés par Faraday dans sa première série d'expériences, à l'aide du tube que nous décrivons ci-après. L'appareil de Thilorier et celui de M. Berthelot,

décrits plus loin, utilisent aussi la compression seule.

**14. 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 énergique. 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.

**15. Emploi de la pression du gaz.** — Ce dernier procédé a été mis en usage par Faraday dans sa première série d'expériences, publiée



*Fig. 4.*  
Tube de Faraday.

en 1823. Dans l'une des branches d'un tube en forme de V renversé (*fig. 4*), 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, ammoniaque et acide iodhydrique, en renfermant dans la branche A du tube de Faraday, rendue plus longue, du charbon de bois saturé de ces gaz.

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.

En 1834, Thilorier imagina de construire en métal une sorte de tube de Faraday de grande capacité. Cet appareil, composé de deux récipients en fonte, réunis par un tube de cuivre de faible diamètre, fut employé à liquéfier l'anhydride carbonique.

Après un accident arrivé, en 1840, à l'École de Pharmacie, et qui coûta la vie au préparateur Hervy, l'appareil de Thilorier fut perfectionné par Deleuil, puis par Donny et Mareska. Il se compose aujourd'hui de deux cylindres en plomb A et F (*fig. 5*), recouverts d'une enveloppe en

cuivre rouge et renforcés par des bandes et des cercles en fer forgé. Le premier cylindre A, mobile autour d'un axe horizontal CD, est muni d'un bouchon à vis B. L'ouverture que ferme ce bouchon permet d'introduire dans l'appareil,

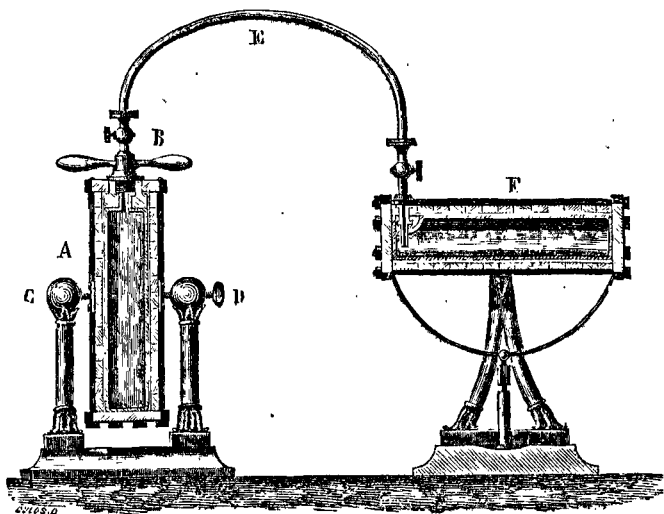


Fig. 5. — Appareil de Thilorier.

séparé du tube E, une certaine quantité de bicarbonate de sodium et un seau de laiton rempli d'acide sulfurique. Le cylindre étant fermé, on lui communique des oscillations d'amplitude croissante et l'on finit par le retourner complètement, pour faire tomber l'acide sur le bicar-

bonate. Le gaz carbonique se liquéfie par sa propre pression, et, si l'on réunit les deux cylindres par le tube E, distille dans le réservoir F, d'après le principe de Watt, le cylindre A ayant été échauffé par la réaction.

En recevant le jet d'acide carbonique liquide dans une boîte sphérique en laiton mince, munie d'une cloison en spirale, on obtenait une vaporisation rapide, et le froid produit par ce changement d'état transformait une partie du liquide en flocons solides blancs, analogues à la neige. M. Cailletet a remplacé la boîte sphérique par un cylindre d'ébonite qui donne un meilleur rendement; mais on réussit parfaitement l'expérience en recevant le jet liquide dans un torchon enroulé en cylindre et un peu aplati. L'acide carbonique liquide peut être pris avec la main, car il ne touche pas la peau, mais, si on le mélange avec l'éther, qui rend le contact plus intime, on obtient une température de  $-79^{\circ}$ , point d'ébullition de la neige carbonique; avec le chlorure de méthyle, qui, à partir de  $-65^{\circ}$  environ, dissout la neige carbonique sans dégagement gazeux, la température s'abaisse à  $-85^{\circ}$  au moment de la saturation (Villard et Jarry).

**16: Emploi de la pression mécanique.** — Dans une deuxième série d'expériences, exécutée en 1845, Faraday a employé la pression mécanique associée avec un refroidissement intense. Le gaz,

bien sec, traversait successivement deux pompes, qui élevaient sa pression d'abord à 16 ou 20 atmosphères, puis, au besoin, jusqu'à 40 atmosphères, et s'accumulait par ABC (fig. 6), dans

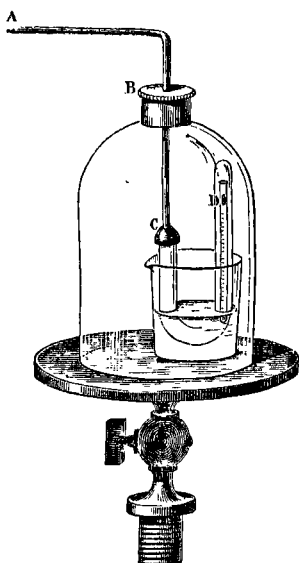


Fig. 6. — Appareil de Faraday.

un tube en U, renfermant un petit manomètre à air comprimé : ce manomètre se composait d'un simple tube capillaire divisé D, rempli d'air, fermé par un bout et bouché à l'autre par un index de mercure ; le tube en U était entouré d'un mélange réfrigérant d'acide carbonique solide et d'éther (mélange de Thilorier). Dans certains cas, l'appareil était recouvert d'une cloche où l'on faisait le vide afin d'abaisser la température jusque vers  $-110^{\circ}$ . On soulevait doucement le tube pour observer et l'on mesurait la température avec un thermomètre à alcool. La plupart des gaz furent liquéfiés ou même solidifiés avec ce dispositif.

Ainsi, dans ces conditions, le chlore se liquéfie aisément, l'acide chlorhydrique fournit un liquide incolore, mais ne peut être solidifié : sa tension de vapeur est voisine de la pression atmosphérique. L'acide hypochloreux se transforme en une substance cristalline rouge orange et très friable.

Les acides bromhydrique et iodhydrique se liquéfient, puis se solidifient en une masse fissurée semblable à la glace.

L'acide sulfhydrique passe à l'état de masse blanche, transparente, cristalline, qui ressemble au camphre ou au nitrate d'ammoniaque fondu. L'acide sulfureux se congèle presque immédiatement.

L'ammoniac fournit une substance solide, blanche, cristalline, plus dense que le gaz liquéfié et ne possédant qu'une faible tension de vapeur. Le protoxyde d'azote donne un beau corps cristallin, incolore, dont la tension de vapeur maxima est inférieure à la pression atmosphérique.

Le phosphore et l'arséniure d'hydrogène se transforment en liquides qui ne se solidifient pas. Le premier est incolore, transparent, et redevient gazeux dès que la pression ne se fait plus sentir.

Le gaz oléfiant forme un beau liquide clair, incolore et transparent.

### 30 LIQUÉFACTION DES GAZ NON PERMANENTS

L'acide carbonique passe à l'état de masse solide, transparente comme le cristal. Le cyanogène se congèle facilement.

Le fluorure de silicium, liquéfié, est mobile comme l'éther à chaud ; sa tension maxima est de 9 atmosphères.

On utilise encore la pression mécanique dans l'appareil imaginé par Natterer et perfectionné par Bianchi, qui fut longtemps employé pour la liquéfaction du protoxyde d'azote : une pompe, refroidie par un courant d'eau, comprime le gaz dans un récipient en fer, entouré d'un mélange réfrigérant, où il se liquéfie.



## CHAPITRE II

### LIQUÉFACTION DES GAZ PERMANENTS

**17. 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  $-110^{\circ}$  et sous des pressions variant de 27 à 50 atmosphères. 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 et 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 atmosphères pour l'hydrogène et

l'azote. En 1850, M. Berthelot comprima l'oxygène à 780 atmosphères 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. Enfin, en 1854, Natterer soumit les gaz permanents à une pression de 2790 atmosphères sans plus de succès.

**18. Point critique.** — 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. Drion obtint des résultats identiques, en 1845, 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 énergique. « M. Cagniard de la Tour, dit-il, a montré qu'à une certaine température, et sous une pression suffisante, un liquide devenait

un gaz transparent sans changer de volume. A cette température ou à une autre un peu supérieure, il n'est pas vraisemblable qu'aucune augmentation de pression, à moins qu'elle ne soit énorme, puisse liquéfier le gaz. Maintenant, la température de  $-110^{\circ}$  est probablement, pour l'hydrogène, au-dessus de ce degré, et peut-être en est-il de même pour l'azote et l'oxygène, et alors il ne faut pas s'attendre à ce qu'aucune pression, excepté celle qu'accompagnerait un froid plus intense encore que tout ce qu'on a pu produire, puisse leur faire quitter leur état gazeux. » Quelques années après, M. Berthelot émettait aussi une opinion analogue. Mais l'existence d'une température limite fut surtout mise en évidence par Andrews.

Après avoir vérifié, en 1861, les résultats de Faraday, Andrews étudia la compressibilité de l'anhydride carbonique à diverses températures. Le gaz était placé dans un tube vertical, terminé en haut par une partie capillaire soigneusement divisée et fermé au bas par un index de mercure. Ce tube est mastiqué dans une monture métallique C (*fig. 7*), reliée par des boulons MN à un solide tube de cuivre B. Le tube B est préalablement rempli d'eau, qu'on chasse en faisant pénétrer une vis d'acier V à travers la pièce inférieure F, munie d'une boîte à étoupe. L'appareil communique avec un autre tube

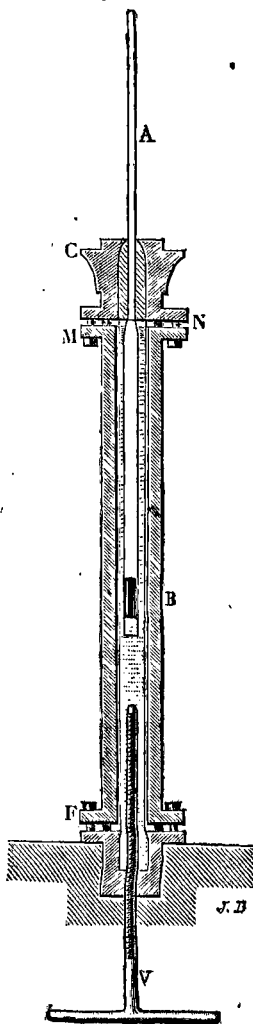


Fig. 7. — Appareil d'Andrews.

identique, qui contient de l'air et qui sert de manomètre.

A  $13^{\circ},1$ , la liquéfaction commence sous la pression de 48,89 atmosphères et, à  $21^{\circ},5$ , sous la pression de 61 atmosphères. Mais, à partir de  $30^{\circ},92$ , bien que, pour quelques degrés au-dessus de cette température, on puisse encore observer, à un certain moment, une rapide diminution de volume sous l'influence d'un petit accroissement de pression, il ne se produit néanmoins aucun indice de liquéfaction. Si, après avoir liquéfié partiellement, par la pression, une certaine quantité d'acide carbonique au-dessous de cette température, on chauffe peu à peu l'appareil jusqu'à  $31^{\circ},1$ , la surface de séparation du liquide et

du gaz s'efface peu à peu, perd sa courbure et finit par disparaître. Le tube est alors rempli par un fluide homogène qui, lorsqu'on abaisse un peu la pression ou la température, présente des stries mouvantes ou ondoyantes traversant toute la masse.

Il semble bien résulter de ces diverses expériences qu'il existe pour tout corps une *température critique*, au-dessus de laquelle il est impossible de le faire passer de l'état gazeux à l'état liquide, quelle que soit la pression qu'on exerce sur lui.

**19. Liquéfaction des gaz permanents par M. Cailletet et par M. Pictet.**— C'est en s'appuyant sur les considérations relatives au point critique que M. Cailletet et M. Pictet sont parvenus simultanément, et par des méthodes distinctes, à liquéfier les gaz permanents, en 1877.

M. Cailletet a employé le refroidissement seul ; mais ce qui caractérise sa méthode, c'est le procédé ingénieux par lequel il a obtenu la température très basse qui était nécessaire.

La *fig. 8* montre la forme définitive donnée à l'appareil. La partie essentielle est un tube T, représenté à part (*fig. 9*), qui constitue une sorte de gros thermomètre, ouvert à la partie inférieure.

Ce tube renfermant une goutte de mercure G et étant placé dans la position indiquée sur la

figure, on y fait passer un courant de gaz carbo-

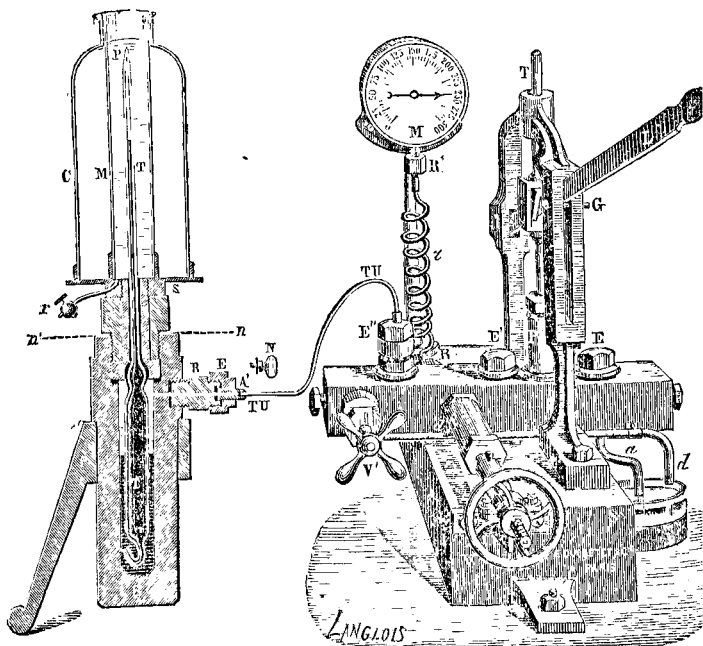


Fig. 8. — Appareil de M. Cailletet.

nique, qui entre par H et sort par la pointe P, restée ouverte. Au bout de quelques heures, on



Fig. 9. — Tube-laboratoire de M. Cailletet.

ferme P, on redresse le tube et on le fixe, à

l'aide de la pièce A, sur un bloc d'acier B, rempli de mercure.

Ce bloc est mis en communication par un tube de cuivre flexible TU avec une pompe aspirante et foulante, dont le piston plongeur P est actionné par un levier L ; on achève de comprimer en enfonçant un cylindre métallique à l'aide du volant V. On produit ainsi une pression qui peut atteindre 300 atmosphères, puis on provoque une brusque détente du gaz en tournant vers la gauche le volant V'. Cette rapide dilatation fournit un abaissement de température considérable, et l'on voit le tube se remplir d'un brouillard épais dû certainement à la liquéfaction, peut-être même à la solidification du gaz.

La température finale T est donnée, en admettant qu'il n'y ait pas liquéfaction, par l'équation (4) (p. 15). En partant de 0°C. et 300 atmosphères, on trouve — 233°C.

Le refroidissement peut donc être évalué à 200° environ.

Tous les gaz permanents furent ainsi liquéfiés par détente : le *bioxyde d'azote* avait été porté d'abord à — 11° et 104 atmosphères, l'*oxygène* et l'*oxyde de carbone* à — 29° et 300 atmosphères.

L'*azote* « comprimé à 200 atmosphères à la température de 13°, puis subitement détendu, se condensait de la manière la plus nette en pro-

duisant d'abord une masse semblable à un liquide pulvérisé, en gouttelettes d'un volume appréciable ; puis le liquide disparaissait peu à peu, des parois vers le centre du tube, en formant à la fin une sorte de colonne verticale dirigée suivant l'axe du tube lui-même ».

L'hydrogène, comprimé vers 300 atmosphères, puis brusquement détendu, donna « un brouillard excessivement fin et subtil qui remplit le tube et disparut subitement ». Le méthane, l'air dépouillé de vapeur d'eau et d'anhydride carbonique se comportèrent d'une manière analogue.

Le jour même où la découverte de M. Cailletet était communiquée à l'Académie des Sciences, M. Pictet annonçait, de son côté, qu'il était parvenu à liquéfier l'oxygène et l'hydrogène par un procédé tout différent, le 22 décembre 1877. L'appareil employé, dont la *fig.* 10 montre la disposition schématique, n'est autre chose qu'un tube de Faraday très résistant ; l'une des branches est constituée par une sorte d'obus L, en fer forgé, pouvant supporter 1500 atmosphères, qui reçoit les substances nécessaires pour produire le gaz étudié sous l'influence de la chaleur ; l'autre branche est un long tube de fer incliné M, ayant environ 4 mètres de longueur et 4 millimètres de diamètre intérieur, énergiquement refroidi par un système de réfrigérant en cascade. Ce tube est entouré d'un manchon II con-



tenant de l'acide carbonique liquide, dont une batterie de pompes EF provoque l'évaporation rapide. Ces pompes, aspirantes et foulantes, sont accouplées à la manière dite *compound*, afin

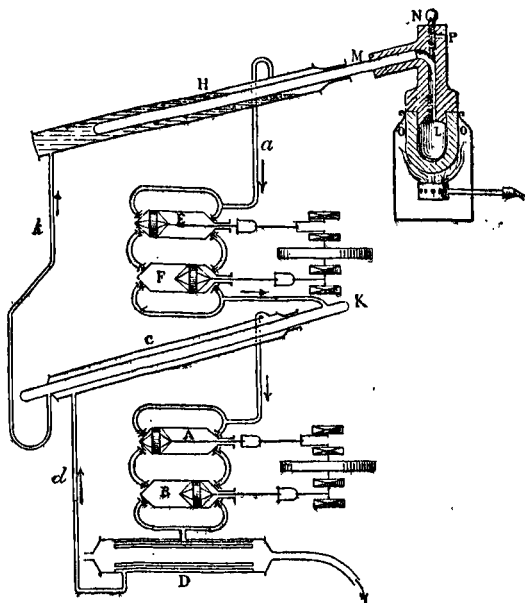


Fig. 10. — Appareil Pictet (schéma).

d'obtenir le plus grand écart possible entre les pressions d'aspiration et de refoulement; les vapeurs, aspirées par le tube *a*, sont refoulées dans un condenseur incliné *K*, où elles reprennent l'état liquide, et retombent ensuite, par le tube *k*, dans le manchon *H*. Pour diminuer la pression

nécessaire, le condenseur K est lui-même refroidi à  $-65^{\circ}$  par une circulation analogue d'anhydrique sulfureux. Ce corps est amené à l'état liquide dans le manchon C, qui entoure le condenseur K ; ses vapeurs, aspirées par un système de pompes AB, vont se transformer, dans le réfrigérant D, en un liquide qui retombe en C par le tube *d*. Les tubes H, C et D sont entourés d'un mélange réfrigérant de glace et de sel.

Grâce à un jeu de robinets convenablement réglé, le poids de liquide qui retombe dans chaque cylindre est constamment égal à celui des vapeurs qui en sortent dans le même temps ; il s'établit donc une double circulation très régulière. La pression ne dépasse pas 5 atmosphères dans le condenseur à acide carbonique.

Le tube M est muni d'un manomètre métallique, qui fait connaître la pression intérieure, et d'un robinet à vis, placé à son extrémité, pour l'écoulement des gaz liquéfiés ; ces organes ne sont pas figurés.

Le tube M est refroidi, d'après l'auteur, à  $-130^{\circ}$  par l'anhydride carbonique liquide.

Dans un certain nombre d'expériences, on a remplacé l'acide carbonique par le protoxyde d'azote, qui abaissait la température à  $-140^{\circ}$ .

L'oxygène était préparé avec le chlorate de potassium. En ouvrant le robinet à vis qui terminait l'appareil, M. Pictet vit ce corps s'échap-

per sous l'aspect d'un jet diaphane, entouré d'un cylindre concentrique d'un blanc éclatant, qu'il pensa être de l'oxygène solide. Il crut pouvoir fixer à 252 et à 273 atmosphères sa force élastique maxima pour les températures de  $-140^{\circ}$  et de  $-130^{\circ}$ .

L'*hydrogène* était préparé par l'action de la potasse sur le formiate de potassium. Pour ce corps, M. Pictet a cru observer « un jet opaque, d'une teinte bleu acier très caractérisée » et, au-dessous, une zone blanchâtre et translucide. On entendait un bruit strident, semblable à celui que produit une barre de fer rouge plongée dans l'eau; et un crépitement « rappelant le son de grenaille jetée à terre ».

Malheureusement, on a reconnu, quelques années plus tard, que les résultats de M. Pictet étaient entachés de graves erreurs. Des expériences ultérieures ont montré que l'oxygène se liquéfie, à  $-130^{\circ}$ , sous une pression d'environ 25 atmosphères. Quant à l'hydrogène, sa température critique étant bien inférieure à  $-200^{\circ}$ , il ne pouvait ni se liquéfier ni se solidifier dans le tube à  $-140^{\circ}$ , comme M. Pictet a cru l'observer. Le bruit entendu provenait sans doute du courant gazeux s'échappant de l'appareil sous l'énorme pression de 650 atmosphères, et, s'il y a eu liquéfaction, elle n'a pu se produire qu'au dehors de l'appareil, sous l'influence de la détente.

## CHAPITRE III

### RÉDUCTION DES GAZ PERMANENTS EN LIQUIDES STATIQUES

**20. État de la question après les expériences de M. Cailletet et de M. Pictet.** — Nous ne pouvons mieux faire ressortir l'importance réelle qu'on pouvait attribuer aux expériences de M. Cailletet et de M. Pictet, au moment où elles venaient d'être faites, qu'en reproduisant le jugement émis par Jamin à l'Académie des Sciences, le 24 décembre 1877 : « La possibilité de liquéfier ou de solidifier l'oxygène est maintenant démontrée. Les deux expériences se valent : celle de M. Pictet ajoute peu à celle de M. Cailletet, car, si le premier annonce avoir vu l'oxygène se précipiter à l'état liquide, tout semble indiquer qu'il n'en a eu qu'une vue très fugitive, et, d'autre part, le brouillard constaté par M. Cailletet au moment de la détente montre que l'oxygène a cessé d'être transparent, c'est-à-dire gazeux, et qu'il est devenu solide ou

liquide. Avoir vu le liquide ou le brouillard, sans recueillir l'un ou l'autre, c'est tout un. L'expérience définitive est encore à faire; elle consistera à maintenir l'oxygène liquide à la température de son ébullition, comme on le fait pour le protoxyde d'azote, ou à l'état solide, comme l'acide carbonique, se conservant à cet état à cause de l'énorme chaleur latente que la gazéification exige. »

**21. Expériences de MM. Wroblewski et Olszewski.** — Il restait donc encore un pas à faire pour achever de liquéfier les gaz permanents. Il fallait transformer en liquides stables, susceptibles d'être soumis à des observations prolongées, les gaz qu'on n'avait encore aperçus que, pour ainsi dire, dans l'état *dynamique*, c'est-à-dire dans l'état de liquides qui ne se forment que pour s'évaporer aussitôt.

Pendant que M. Cailletet, poursuivant ses recherches, essayait d'obtenir une solution définitive, un physicien de Cracovie, von Wroblewski, qui avait assisté à ses premières expériences, entreprit, avec M. Olszewski, de déterminer les températures au moment de l'expansion de gaz fortement comprimés. Ces savants furent amenés ainsi à appliquer, aux expériences de M. Cailletet, le principe déjà utilisé par Faraday : abaisser la température du liquide réfrigérant en l'évaporant dans le vide. Cette simple

modification leur donna une solution définitive de la question, ce qui prouve combien M. Cail-

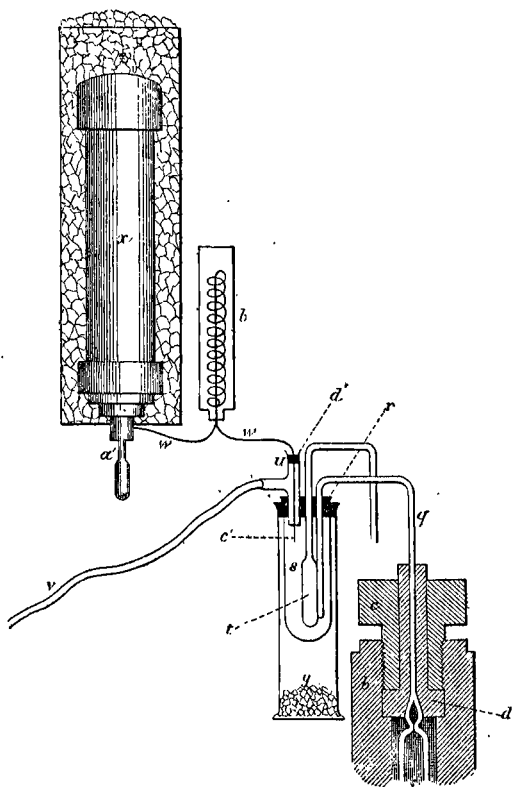


Fig. 11 — Appareil Wroblewski.

letet avait été près de la résoudre lui-même.

L'éthylène liquide, qui sert de réfrigérant, est contenu dans un récipient en fer *x* (fig. 11),

entouré d'un mélange de glace et de sel; il s'écoule lentement par  $w$ , traverse un tube de cuivre, enroulé en spirale dans un vase  $b$  rempli d'acide carbonique solide et d'éther, et tombe par  $u$  dans un cylindre de verre  $s$ , communiquant par  $v$  avec une machine pneumatique, qui active l'évaporation. C'est dans ce récipient que plonge l'extrémité  $q$ , deux fois recourbée, du tube de l'appareil Cailletet;  $y$  est une éprouvette contenant une substance desséchante pour empêcher le dépôt de givre sur le tube  $s$ .

MM. Wroblewski et Olszewski se sont attaché à déterminer soigneusement les températures obtenues dans leurs propres expériences et dans celles de leurs devanciers. Ils se sont servis d'un thermomètre à hydrogène, dont le réservoir se voit en  $t$ , et fixent à  $-136^{\circ}$  la température la plus basse qu'ils aient pu produire : les liquides employés en thermométrie pour les basses températures, alcool, alcool méthylique, sulfure de carbone, trichlorure de phosphore, sont tous solidifiés dans ces conditions. La température d'ébullition tranquille de l'éthylène a été fixée entre  $-101$  et  $-103^{\circ}$ . On a constaté d'ailleurs que le thermomètre à hydrogène peut être employé sans crainte à ces températures, car l'hydrogène, porté à  $-136^{\circ}$  et à 150 atmosphères, puis détendu brusquement, n'a présenté aucune trace de liquéfaction, ce qui

prouve qu'il est encore, à cette température, bien au-dessus de son point d'ébullition.

MM. Wroblewski et Olszewki ont fait remarquer que la température de  $-136^{\circ}$  était vraisemblablement, à cette époque, la plus basse qui eût été atteinte, car les observateurs qui les ont précédés s'étaient servis généralement de thermomètres liquides. Quant aux températures indiquées par M. Pictet, elles n'ont pas été mesurées directement, mais déduites des mesures de pressions, à l'aide de nombres que l'on ne peut considérer comme connus avec certitude. Wroblewski pense que ces températures étaient comprises entre  $-120$  et  $-130^{\circ}$ .

L'*oxygène* a été liquéfié facilement ; le tableau suivant indique sa tension maxima pour les plus basses températures qui aient été employées.

Température	Pression
$-129^{\circ},6$	27 <sup>at</sup> ,02
$-131,6$	25,85
$-133,4$	24,4
$-134,8$	23,18
$-135,8$	22,2

Le liquide obtenu est incolore, transparent, extrêmement mobile, avec un ménisque apparent, mais beaucoup plus plat que celui de l'acide carbonique. Lorsqu'on diminue progres-



sivement la pression, il écume et s'évapore à la surface, puis se met à bouillir dans toute la masse.

L'azote et l'oxyde de carbone n'ont pu être liquéfiés à  $-136^{\circ}$  par simple compression, même à 150 atmosphères. Par une détente brusque, on vit l'azote bouillonner vivement, comme le fait l'acide carbonique dans un tube de Natterer qu'on plonge dans l'eau chaude. Pour l'oxyde de carbone, l'ébullition n'est pas aussi forte. En laissant, au contraire, la pression descendre lentement jusqu'au-dessous de 50 atmosphères, les deux gaz se transformaient complètement en liquides présentant un ménisque bien net et s'évaporant très vite. Ces liquides étaient incolores et transparents. L'azote et l'oxyde de carbone ne purent donc être maintenus que quelques secondes à l'état de liquides statiques.

Dans une nouvelle série d'expériences (1885), Wroblewski a pu obtenir des températures plus basses en se servant de doubles enveloppes : la vapeur dégagée par le liquide réfrigérant circule autour du vase qui le contient et le protège contre les causes extérieures de réchauffement. L'appareil comprend trois tubes concentriques : le tube central, de 15 mm. de diamètre intérieur, est en cristal et peut communiquer avec le récipient contenant le gaz à liquéfier et avec

un manomètre. Le second tube reçoit l'éthylène liquide, préalablement refroidi par son passage dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther ; les vapeurs de ce corps, aspirées par des pompes, s'échappent à la partie supérieure et redescendent dans l'espace annulaire, très étroit, compris entre ce tube et le troisième. On a pu ainsi abaisser la pression jusqu'à 1 cm et la température jusqu'à  $-152^{\circ}$ . Les températures étaient mesurées à l'aide d'un couple thermo-électrique maillechort et cuivre galvanique ; les indications avaient été comparés avec celles d'un thermomètre à hydrogène pour diverses températures comprises entre  $+100$  et  $-193^{\circ}$ .

L'auteur a obtenu les résultats suivants, les températures d'ébullition correspondant à la pression de  $74^{\text{cm}}$ .

Gaz	Température critique	Pression critique	Point d'ébullition
Azote . . . . .	$-145^{\circ}$	33,6	$193^{\circ}$
Oxyde de carbone.	$-141$	35	190
Oxygène . . . . .	$-118$	50	181, 5

L'azote et l'oxyde de carbone se sont solidifiés vers  $-200^{\circ}$  sous une pression de  $4^{\text{cm}}$ .

## 22. Nouvelles recherches de M. Cailletet.

— De son côté, M. Cailletet n'était pas resté inactif. Dès 1883, il avait fait connaître une pompe

destinée à liquéfier en grande masse le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, l'éthylène, etc., en évitant les inconvénients des appareils ordinaires : espace nuisible, aspiration d'air, qui se mélange au gaz, échauffement, fonctionnement défectueux des soupapes.

M. Cailletet utilisa aussitôt l'éthylène liquéfié au moyen de cette nouvelle pompe pour étudier la condensation de l'oxygène. Le tube de l'appareil précédemment décrit était deux fois recourbé et son extrémité plongeait dans l'éthylène en ébullition tranquille, à  $-105^{\circ}$ . L'oxygène étant comprimé à 150 atmosphères, on n'observa aucune apparence de liquéfaction tant que la pression fut maintenue constante. Mais, au moment de la détente, M. Cailletet vit se produire nettement une ébullition tumultueuse, persistant pendant un temps appréciable, et analogue à la projection d'un liquide dans la partie du tube refroidie. Cette ébullition se forme à une certaine distance du fond du tube. Le phénomène diffère de celui qu'on obtient en refroidissant l'oxygène à l'aide du protoxyde d'azote, qui ne donne qu'un léger brouillard disparaissant au moment de la détente. M. Cailletet n'a d'ailleurs pas pu reconnaître si le liquide préexiste ou s'il se forme pendant l'abaissement de pression, car il n'a pu voir la surface de séparation du gaz et du liquide.

Quelque temps après (1885), il arrivait, en même temps que MM. Wroblewski et Olszewski, à des résultats semblables, mais par des procédés un peu différents. Désirant éviter les inconvénients et les complications qui résultent de l'obligation d'opérer dans le vide, il employa d'abord le méthane, dont la température d'ébullition est bien inférieure à celle de l'éthylène : ce gaz, légèrement comprimé et refroidi dans l'éthylène bouillant sous la pression atmosphérique, se résout en un liquide incolore extrêmement mobile qui, en repassant à l'état gazeux, donne un froid suffisant pour liquéfier immédiatement l'oxygène. M. Cailletet revint ensuite à l'éthylène, mais, au lieu d'employer une machine pneumatique, il préféra activer l'évaporation par un courant de gaz refroidi.

L'éthylène, préparé avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, additionné d'un peu de vaseline, est préalablement desséché par son passage dans un flacon d'acide sulfurique et liquéfié dans des bouteilles d'acier telles que E (fig. 12). Au sortir de ce récipient, l'éthylène liquide passe dans un serpentin de cuivre SS, fermé à la partie inférieure par un robinet à vis V. Ce serpentin est placé dans un bain R de chlorure de méthyle, que fait évaporer rapidement un courant d'air froid desséché en C par du chlorure de calcium et amené par les tubes H

et *a*. L'éthylène, ainsi refroidi à  $-70^{\circ}$ , s'écoule, dès qu'on ouvre *V'*, dans l'éprouvette *L*, où son

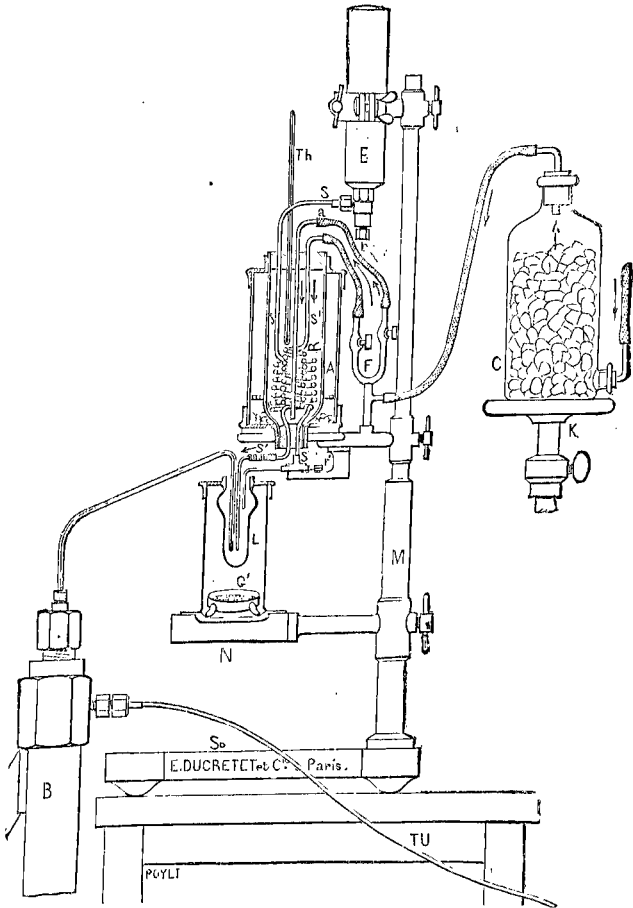


Fig. 12. — Appareil Cailletet pour liquéfier l'oxygène par l'éthylène.

évaporation est activée par un courant d'air sec venant de CH et qui a traversé un second serpent S', placé, comme le premier, dans le bain R. La température de l'éthylène liquide, qui était mesurée par un thermomètre à hydrogène, a pu être ainsi abaissée jusqu'à  $-123^{\circ}$ .

Le courant d'air peut être remplacé par un courant d'hydrogène. Le tube L est entouré d'un vase dont l'air est desséché par la ponce sulfurique G'.

En B se voit le bloc d'acier de l'appareil décrit plus haut (*fig.* 8); le tube T est rempli d'oxygène et son extrémité, deux fois recourbée, plonge dans le bain d'éthylène liquide L. La température de ce bain étant inférieure au point critique de l'oxygène, on a pu, en comprimant suffisamment ce gaz, le transformer facilement en un liquide incolore, séparé de sa vapeur par un ménisque absolument net.

**23. Expériences de M. Dewar.** — Enfin, M. Dewar a commencé, en 1884, des recherches sur les gaz permanents qu'il a continuées sans interruption et qui ont donné des résultats remarquables. A l'origine, il utilisa, comme Wroblewski, pour liquéfier l'oxygène, l'évaporation de l'éthylène dans le vide avec une enveloppe de vapeur. Le réservoir d'oxygène comprimé C communiquait avec un tube de verre F placé dans le bain d'éthylène G (*fig.* 13). Les vapeurs

de cette substance, aspirées par une pompe à vide en H, s'échappaient, au haut du tube G, par les orifices E, et descendaient par un troisième.

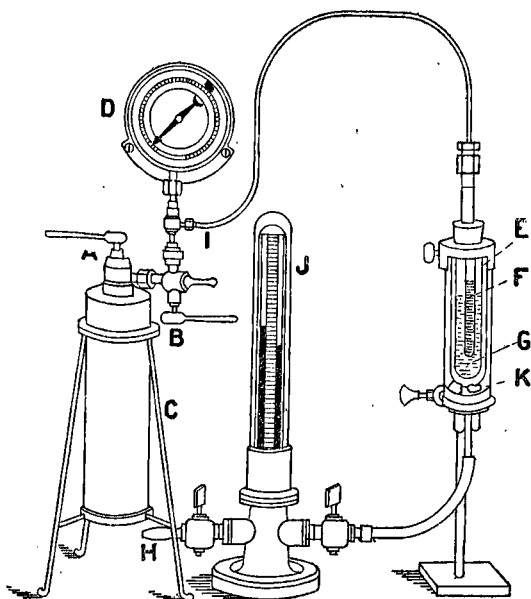


Fig. 13. — Premier appareil Dewar.

tube K plus large, enveloppant les deux premiers. Le robinet A permettait de régler la pression du gaz en F suivant les indications du manomètre D ; J est un indicateur de vide. En réduisant la pression à  $2^{\text{cm}},5$ , la température de l'éthylène s'abaissait à  $-140^{\circ}$  environ et l'oxygène se liquéfiait sous une pression de 20 à 30 atmosphères.

En juin 1886, M. Dewar modifia ce premier appareil : « L'éthylène, dit-il, est liquéfié dans un tube de cuivre entouré d'acide carbonique solide et d'éther, puis envoyé dans le récipient qui communique avec la pompe à vide. L'oxygène passe dans un tube de cuivre long de 13<sup>m</sup>;70, dans lequel il est refroidi d'abord par l'éther et l'acide carbonique, puis par l'éthylène évaporé dans le vide : il se liquéfie alors par quantité (jusqu'à 22 litres à la fois). » Enfin, depuis 1894, M. Dewar a pu encore perfectionner son appareil, de sorte qu'il est parvenu, suivant son expression, à produire l'oxygène liquide *par pintes*.

La *fig. 14* représente le nouvel appareil de M. Dewar, tel qu'il a été présenté à la Société Chimique de Londres, en 1895. L'oxygène à liquéfier est refroidi à  $-79^{\circ}$  par la détente de l'acide carbonique, qui pénètre en *a*, circule dans le serpentin dont les sections sont figurées en noir et se détend en franchissant le robinet à pointeau R. L'oxygène, comprimé d'abord à 100 ou 150 atmosphères dans un récipient en acier, entre en *b* et passe dans le second serpentin ; ainsi refroidi, il se détend dans le robinet à pointeau *c*. En *e* sont les orifices de sortie communs aux deux gaz. L'oxygène liquéfié se réunit dans le vase *d* à double enveloppe vide d'air. Avec cet appareil, on obtient rapidement 100 centimètres cubes d'oxygène liquide.



Nous ajouterons encore que, dans ses expériences sur l'ozone décrites plus loin, M. Troost s'est servi d'oxygène liquide, obtenu au moyen d'un appareil construit par MM. Lennox, Reynolds et Fife, sur les indications de M. Dewar, et qui présente une certaine analogie avec le dispositif employé par ce dernier savant pour la liquéfaction du même gaz. Cet appareil permet d'utiliser l'oxygène comprimé du commerce : le gaz traverse un long tube, qui s'enroule en trois serpentins parallèles, et qui est maintenu à  $-79^{\circ}$  par un mélange d'anhydride carbonique solide et d'alcool, et arrive à un robinet de détente où se produit la liquéfaction. On peut se procurer ainsi environ un demi-litre d'oxygène liquide en moins d'une heure, sans pompe de compression et sans force motrice.

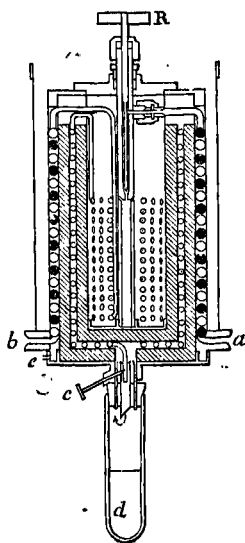


Fig. 14.  
Nouvel appareil Dewar.

**24. Liquéfaction de l'air.** — En liquéfiant l'oxygène et l'azote, M. Cailletet et Wroblewski

ont bien mis en évidence la possibilité de liquéfier aussi l'air atmosphérique.

La question méritait cependant une vérification directe, qui a été faite, il y a quelques années, par M. Dewar. Ce savant a employé, pour cet usage, l'appareil indiqué *fig. 14*; mais, pour liquéfier l'air, on fait le vide dans le serpentin où circule l'acide carbonique jusqu'à 2<sup>cm</sup>,5 de mercure environ, de manière à abaisser la température de l'air à — 115° avant sa détente.

L'air contenant des traces d'hydrocarbure fournit un liquide trouble, où l'on peut concentrer le carbure par évaporation. Si l'air contient un gaz moins condensable que lui et qui ne s'y dissout pas en trop grande proportion, le gaz étranger se concentre au-dessus de l'air liquide et se dégage le premier pendant l'évaporation. M. Dewar a pu ainsi mettre en évidence un millième d'hydrogène dans l'air et recueillir les traces d'hélium que contient l'air dégagé par la source de Bath.

Enfin, la liquéfaction de l'air a été, dans ces dernières années, l'objet d'expériences faites dans un but industriel, que nous résumerons plus loin.

**25. Liquéfaction de l'hydrogène.** — Parmi les gaz appelés autrefois permanents, l'hydrogène seul avait résisté aux tentatives que nous venons de décrire.

M. Cailletet l'avait seulement aperçu sous la

forme d'un « brouillard excessivement fin et subtil ». En 1884, Wroblewski, en le refroidissant dans un tube capillaire à la température d'ébullition de l'oxygène et le détendant rapidement de 100 à 1 atmosphère, vit la même apparence d'ébullition soudaine que M. Cailletet avait observée avec l'oxygène.

Il fallait donc évidemment, pour transformer ce gaz en un liquide statique, perfectionner les méthodes de refroidissement alors en usage, et d'ailleurs M. Olszewski fut amené, dès 1884, à penser que la température critique de ce gaz est inférieure à  $-220^{\circ}$ . En 1891, le même physicien, reprenant ses premières expériences, obtint une ébullition plus nette et de plus longue durée, mais n'aperçut « aucun ménisque d'hydrogène liquide ». Il en conclut qu'il faudrait, pour liquéfier ce gaz, pouvoir employer comme réfrigérant un autre gaz dont le point d'ébullition fût intermédiaire entre ceux de l'hydrogène et de l'azote.

En même temps, il proposa d'évaluer la pression critique de l'hydrogène en le détendant lentement. Ses mesures ont été complétées en 1895. Le gaz, refroidi à  $-211^{\circ}$  au moyen de l'oxygène bouillant dans le vide, est détendu progressivement jusqu'à l'apparition d'un léger brouillard. Lorsque la pression initiale est de 50, 60 ou 70 atmosphères, le phénomène se

produit sous des pressions de 14, 16 et 18 atmosphères. Mais, à partir d'une pression de 80 atmosphères, la liquéfaction a toujours lieu pour une même pression, 20 atmosphères. M. Olszewski en conclut que ce dernier nombre représente à peu près la pression critique. « Sans vouloir, dit-il, prétendre à une explication thermodynamique complète de ces phénomènes, nous admettons, à titre d'approximation, que la détente, supposée adiabatique, qui s'opère depuis une certaine pression initiale  $p_0$  et la température initiale  $T_0$ , se trouve être juste suffisante pour ramener le gaz simultanément à la température critique  $T_c$  et la pression critique  $p_c$ . »

En d'autres termes, l'hydrogène, partant de  $-211^\circ$  sous la pression de 80 atmosphères, arrive, par détente adiabatique, à la température critique inconnue et à la pression critique de 20 atmosphères.

*Calculs de M. Natanson.* — En se servant de la formule ci-dessus, M. Natanson a calculé la température critique de l'hydrogène et trouvé :

$$T_c = 42^\circ.$$

Le point critique est donc à  $-231^\circ$  C. En faisant le calcul par une autre méthode, fondée sur la loi des états correspondants, M. Natanson a trouvé  $-232^\circ$  C.

Comme vérification, M. Natanson a calculé la température critique de l'oxygène, d'après, les données contenues dans le mémoire de M. Olszewski :

$$T_0 = 170^{\circ},5, \quad p_0 = 80^{\text{atm}}, \quad p_c = 51^{\text{atm}}.$$

L'équation (4) donne  $-123^{\circ}$  C, tandis que la température réelle est  $-118^{\circ}$ .

*Expériences de M. Olszewski.* — D'ailleurs, M. Olszewski a soumis ces résultats au contrôle de l'expérience. Il a cherché à obtenir la température critique en mesurant la température intérieure de l'appareil au moment où le brouillard se produit sous la pression de 20 atmosphères ; le point d'ébullition s'obtient de même lorsque la liquéfaction a lieu sous la pression atmosphérique.

Une seule méthode thermométrique parait convenir à ces températures extrêmement basses, c'est celle des résistances électriques, proposée par MM. Cailletet et Colardeau, et perfectionnée par M. Witkowski. M. Olszewski s'est servi d'un fil de platine fin (*fig.* 15), enroulé sur un cadre isolant, et dont les deux extrémités s'attachent, l'une à un tube métallique donnant issue au gaz, l'autre à un fil bien isolé placé dans l'axe de ce tube ; deux bornes, qu'on voit à la partie supérieure de la figure, établissent la communication avec un pont de Wheatstone. Le fil em-

ployé avait 0,025 millimètre de diamètre et environ 60 centimètres de longueur ; il pesait

11 milligrammes et avait une résistance d'environ 100 ohms à 0°.

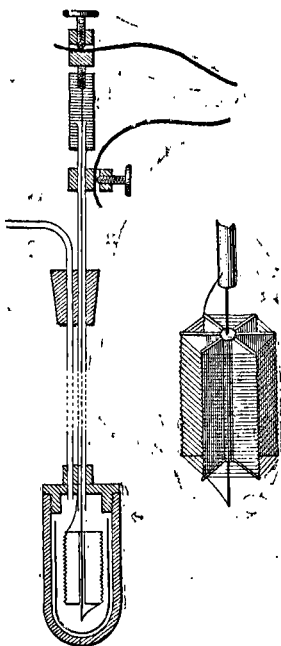


Fig. 15 et 16. — Appareil de M. Olszewski pour mesurer la température critique de l'hydrogène.

L'appareil est entouré d'un flacon de verre à triple paroi, non représenté, qui contient l'oxygène liquide. On voit à part le détail du fil de platine (*fig. 16*). Le seul reproche qu'on puisse faire à cette méthode, c'est que, les températures à mesurer étant inférieures à celles où l'on a pu graduer l'appareil, il faut calculer par extrapolation ; mais la va-

leur de l'objection est bien atténuée par ce fait que la loi de variation de la résistance est très sensiblement linéaire pour les spirales employées et que les températures mesurées sont peu inférieures à la plus basse ( $-208,5$ ) des tempé-

ratures connues employées pour la graduation.

M. Olszewski a trouvé ainsi  $-234^{\circ},5$  pour la température critique de l'hydrogène et  $-243^{\circ},5$  pour le point d'ébullition de ce gaz. Comme vérification, il a appliqué la même méthode à l'oxygène et a retrouvé, à  $1^{\circ}$  près, les tempé-

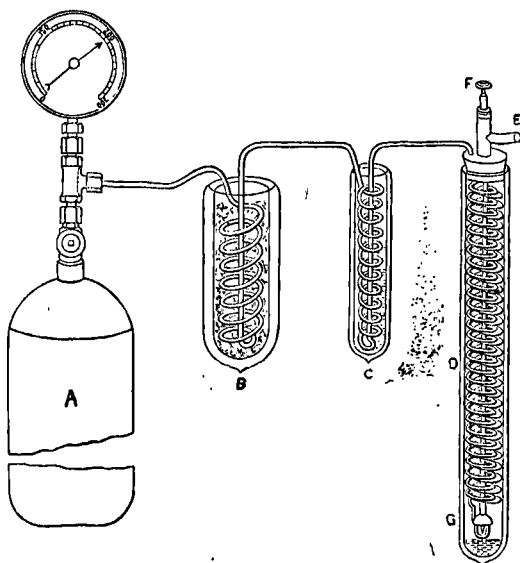


Fig. 17. — Appareil de M. Dewar pour liquéfier l'hydrogène

ratures d'ébullition sous différentes pressions qu'il avait déjà obtenues à l'aide du thermomètre à hydrogène.

*Expériences de M. Dewar.* — Enfin, en 1898, M. Dewar, après d'importantes recherches sur

l'air liquide, décrites plus haut, a pu également liquéfier l'hydrogène. Ce gaz, comprimé à 180 atmosphères dans un récipient d'acier A, qui peut en fournir 300 à 400 litres par minute, traverse successivement deux serpentina placés dans des récipients B et C à double paroi, qui contiennent, le premier de l'acide carbonique solide bien tassé, le second de l'air liquide (*fig.* 17). Ainsi refroidi à  $-205^{\circ}$ , il passe enfin dans le serpentin D où se produit la détente, et qui est lui-même contenu dans un tube à double paroi plongeant dans l'air liquide. Au bout de quelques minutes, l'hydrogène coule en gouttelettes qui se rassemblent au fond du vase. Dans une première expérience, on put recueillir, en cinq minutes environ, 20 centimètres cubes d'un liquide clair et incolore, dont le ménisque est aussi bien défini que celui de l'air liquéfié. Le rendement en liquide fut environ de 1 % du gaz.

Dans un travail très récent, M. Dewar a essayé de déterminer la température d'ébullition de l'hydrogène sous pression réduite ; mais il a rencontré de grandes difficultés. Ainsi, sous une pression de 25 millimètres, il a trouvé  $35^{\circ}$  absolus ( $-238^{\circ}$  C) avec une résistance de platine pur,  $27^{\circ}$  absolus ( $-246^{\circ}$  C) avec une résistance en alliage rhodium-platine et  $21^{\circ}$  absolus ( $-252^{\circ}$  C) avec un thermomètre à hydrogène à volume constant et sous faible pression.



## CHAPITRE IV

---

### RECHERCHES DIVERSES SUR LA LIQUÉFACTION DE QUELQUES GAZ

**26. Liquéfaction de l'acétylène.** — On voit que la liquéfaction des gaz permanents a exigé une assez longue période, environ 20 ans, depuis le mois de décembre 1877 jusqu'à l'année dernière; pendant ce temps, on a pu aussi transformer en liquides quelques autres gaz découverts, pour la plupart, pendant cette période.

Signalons d'abord l'acétylène, le premier gaz que M. Cailletet liquéfia, en décembre 1877, dans l'appareil décrit plus haut (*fig. 8*); en le comprimant à 83 atmosphères à la température de 18°, il le vit se changer en un liquide incolore et très mobile. C'est en observant l'effet de la détente sur l'acétylène qu'il fut amené à s'occuper des gaz permanents.

**27. Liquéfaction de l'ozone.** — Quelques années après (1882), MM. Hautefeuille et Chappuis liquéfièrent l'ozone en se servant des appareils installés à l'École Normale par M. Cailletet.

L'éprouvette de l'appareil, terminée par un tube capillaire deux fois recourbé, était remplie d'un mélange d'oxygène et d'ozone, qu'on soumettait à une pression de 125 atmosphères; la branche recourbée était refroidie à  $-105^{\circ}$  par l'ébullition de l'éthylène liquide. Si le mélange gazeux ne contient pas plus de 10 % d'ozone en poids, il ne présente pas de coloration sensible dans la branche ascendante, tandis qu'on observe une teinte bleue très caractérisée dans toute la portion refroidie. En l'absence d'un ménisque bien net, les auteurs ont attribué cette coloration à un liquide mixte formé d'ozone et d'oxygène. Par la détente, le tube se décolore instantanément, mais il reste, dans la partie effilée qui le termine, une goutte liquide d'un bleu indigo foncé; l'ozone contenu dans le mélange est presque totalement condensé, car une nouvelle compression ne fait plus apparaître de coloration appréciable. Une fois liquéfié, l'ozone peut être conservé dans cet état près de 30 minutes sous une pression de 75 atmosphères; sa vaporisation n'est pas très rapide, même sous la pression atmosphérique.

Quelques années après (1889), M. Olszewski a constaté qu'on n'obtient pas de liquide en refroidissant l'oxygène ozonisé à  $-150^{\circ}$  sous la pression atmosphérique; il faut abaisser la température jusqu'à  $-181^{\circ},4$ , dans l'oxygène

bouillant : dans ces conditions, l'oxygène s'échappe et l'ozone se transforme en un liquide bleu, transparent sous une faible épaisseur, opaque sous une épaisseur plus considérable. On peut ensuite réchauffer ce liquide jusqu'à  $-106^{\circ}$ , température à laquelle il paraît bouillir sous la pression atmosphérique. M. Olszewski a constaté que l'ozone liquide détone, même à basse température, au contact d'une trace d'éthylène.

Tout récemment, M. Troost a entrepris de mesurer plus exactement la température d'ébullition de l'ozone. La température était donnée par un couple thermo-électrique fer-constantan, relié avec un galvanomètre Deprez-d'Arsonval. Une des soudures était maintenue dans la glace. L'appareil avait été comparé avec le thermomètre à hydrogène pour diverses températures comprises entre 0 et  $-200^{\circ}$  et indiquait les températures à moins d'un demi-degré près.

L'ozone prenait naissance dans un ozoniseur de M. Berthelot, maintenu à  $-79^{\circ}$  environ par un mélange d'acide carbonique solide et de chlorure de méthyle; cet appareil communiquait avec un tube vertical, dont la partie inférieure était immergée dans un bain d'oxygène liquide, placé lui-même dans un récipient à enveloppe vide d'air.

L'ozone se liquéfiait dans ce tube, avant d'ar-

river à la partie entourée d'oxygène liquide, et à peu près à 2 centimètres au-dessus du niveau de ce bain, par le refroidissement dû à l'oxygène gazeux : il se rassemblait en gouttelettes d'apparence huileuse, ne mouillant pas le verre, et tombait au fond du tube, où l'on avait placé d'avance une des soudures thermo-électriques. Pour mesurer la température d'ébullition, on abaissait le bain d'oxygène liquide de manière à amener sa surface libre à plus de 3 centimètres au-dessous de l'extrémité inférieure du tube renfermant l'ozone. La température d'ébullition, indiquée par une déviation stationnaire du galvanomètre, est de  $-119^{\circ}$ . On a trouvé le même nombre en opérant avec des quantités différentes de liquide.

L'oxygène liquide était fourni par un appareil construit d'après les indications de M. Dewar et utilisant l'oxygène comprimé du commerce (v. p. 55).

**28. Liquéfaction du fluor.** — Les propriétés physiques d'un grand nombre de composés fluorés, minéraux et organiques, indiquent que le fluor ne doit se liquéfier qu'à une température très basse. M. Moissan avait déjà montré, en 1891, qu'il ne change pas d'état à  $-95^{\circ}$ , sous la pression ordinaire; cependant, MM. Moissan et Dewar sont parvenus à le liquéfier en 1897.

Le gaz était préparé par l'électrolyse du

fluorure de potassium, en solution dans l'acide fluorhydrique anhydre; il était débarrassé des vapeurs de cet acide par son passage dans un petit serpentín de platine, refroidi par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, puis dans deux tubes de même métal remplis de fluorure de sodium bien sec. L'appareil à liquéfaction se composait d'un petit cylindre de verre mince, à la partie supérieure duquel était soudé un tube de platine contenant, suivant son axe, un autre tube plus petit, de même métal. Le gaz à liquéfier arrivait par l'espace annulaire, passait dans l'ampoule de verre et s'échappait par le tube intérieur.

L'appareil étant refroidi à  $-183^{\circ}$  par l'ébullition tranquille de l'oxygène, le fluor passe dans l'ampoule sans se liquéfier, mais il a perdu la propriété d'attaquer le verre. Si l'on fait le vide au-dessus de l'oxygène, la liquéfaction se produit pour une diminution de pression de  $32^{\text{cm}},5$  de mercure. Le même résultat s'obtient dans l'air liquide récemment préparé, bouillant sous la pression atmosphérique. On conclut de ces deux expériences que la température d'ébullition du fluor est de  $-187^{\circ}$ .

**29. Liquéfaction de l'argon.** — L'argon, le nouveau gaz composant de l'air, découvert par lord Rayleigh et M. Ramsay, au commencement de l'année 1897, a été liquéfié aussitôt par

M. Olszewski, à l'aide de l'appareil Cailletet. Les indications du manomètre ont été comparées avec celles du manomètre à mercure; les températures étaient mesurées avec un thermomètre à hydrogène. L'argon se condense aisément dans l'éthylène liquide, à  $-128^{\circ},6$ , sous la pression de 38 atmosphères. Si l'on élève légèrement la température, le ménisque devient de moins en moins distinct et disparaît à la température critique, qui a été fixée à  $-121^{\circ}$ , d'après la moyenne de sept expériences. La pression critique est de 50,6 atmosphères.

L'auteur a mesuré également les tensions maxima de la vapeur d'argon à des températures plus basses : il a trouvé :

Température	Pression
$-129^{\circ},6$	35atm,8
$-135^{\circ},1$	29, 0
$-139^{\circ},1$	23, 7

Placé dans l'oxygène bouillant sous la pression atmosphérique, à  $-182^{\circ},7$ , l'argon ne se liquéfie pas, même quand on augmente sa pression de  $1/4$  d'atmosphère, ce qui prouve que son point d'ébullition est inférieur à celui de ce gaz. Le changement d'état s'est produit seulement à  $-187^{\circ}$  : en ramenant le liquide à la pression atmosphérique, on a pu déterminer sa tempéra-

ture d'ébullition, qui est de  $-186^{\circ},9$  sous la pression de  $740^{\text{mm}},5$ . La densité du liquide est alors 1,5 environ ; elle est donc beaucoup plus forte que celle de l'oxygène. A  $-191^{\circ}$ , l'argon se solidifie en une masse cristalline ressemblant à la glace ; à une température plus basse, il devient blanc et opaque ; il fond à  $-189^{\circ},6$ .

**30. Liquéfaction de l'hélium.** — On sait qu'un autre corps nouveau, déjà entrevu dans l'atmosphère solaire, l'hélium, a été retrouvé avec l'argon dans la clévéite, minéral rare contenant un uranate complexe de thorium, d'uranium et de plomb, ainsi que dans quelques autres minerais renfermant tous de l'uranium, de l'yttrium et du thorium.

M. Olszewski a essayé de liquéfier ce nouveau gaz en 1896, et, bien qu'il n'y ait pas réussi, il est arrivé cependant à des résultats très intéressants. Le tube capillaire, recourbé, de l'appareil Cailletet plongeait dans l'air liquide à  $-220^{\circ}$  (pression 1 centimètre de mercure). L'hélium ainsi refroidi fut comprimé à 140 atmosphères, puis détendu jusqu'à 20, sans qu'on pût y observer la moindre trace de brouillard. D'après la formule (4), la température était ainsi abaissée à  $-264^{\circ}$  environ. L'hélium est donc beaucoup plus difficile à liquéfier que l'hydrogène, dont le point critique est à peu près à  $-234^{\circ}$ . M. Olszewski a utilisé cette propriété pour construire

un thermomètre à hélium, qu'il a comparé avec le thermomètre à hydrogène en déterminant les températures d'ébullition de l'oxygène sous des pressions de plus en plus faibles. Les deux appareils marchant d'accord à  $0^{\circ},1$  près, l'auteur en conclut que le thermomètre à hydrogène peut être employé jusqu'au voisinage du point critique de ce corps.

M. Dewar a été plus heureux que ses devanciers : il est parvenu à liquéfier l'hélium. Comme il ne pouvait pas, vu la rareté de ce gaz, lui appliquer la méthode de détente continue qu'il avait employée pour l'hydrogène, il s'est contenté de le refroidir au moyen de ce dernier gaz liquéfié. « Ayant un échantillon d'hélium purifié extrait du gaz de Bath et scellé dans un petit ballon terminé par un tube étroit, ce dernier fut placé dans l'hydrogène liquide : on vit alors un liquide distinct se condenser. D'après ce résultat, il semble qu'il n'y a pas une grande différence entre les points d'ébullition de l'hélium et de l'hydrogène. »

---



## CHAPITRE V

### LIQUÉFACTION DES GAZ DANS L'INDUSTRIE

**31. Liquéfaction industrielle des gaz non permanents.** — Les appareils décrits dans les chapitres précédents ne conviennent qu'aux expériences de laboratoire ; ils ont permis d'amener successivement à l'état de liquides statiques tous les gaz, même les plus incoercibles ; mais ils sont trop compliqués et trop coûteux pour convenir à l'industrie. Cependant les applications des gaz liquéfiés, déjà importantes, deviendront encore plus nombreuses lorsqu'on pourra utiliser économiquement tous ces corps.

La liquéfaction industrielle des gaz a pour but, soit l'utilisation directe du liquide, soit la production du froid. Nous n'étudierons dans ce chapitre que le premier cas.

Jusqu'à ces derniers temps, on n'a liquéfié pour l'utilisation directe qu'un petit nombre de

gaz, dont les températures critiques sont assez élevées et les pressions critiques peu considérables : ce sont le chlorure de méthyle, les anhydrides sulfureux et carbonique, le chlore, l'ammoniac, l'acétylène et le protoxyde d'azote. Ces corps peuvent être liquéfiés à la température ordinaire par simple compression, car on construit aujourd'hui des compresseurs pouvant aller jusqu'à 200 atmosphères, et les gaz que nous venons de citer n'exigent pas plus de 50 à 80 atmosphères.

La *fig. 10* montre le schéma de la disposition adoptée pour cette opération, disposition analogue à celle qu'on emploie aussi dans les machines frigorifiques.

**32. Liquéfaction industrielle des gaz permanents.** — Au point de vue de la production du froid, la liquéfaction des gaz permanents, produite par des procédés purement industriels, serait d'un très grand intérêt ; il est évident que, parmi ces corps, c'est l'air atmosphérique, si facile à obtenir, qui devrait être préféré.

Dans ce cas, il ne peut plus être question d'opérer à la température ordinaire ; il faut refroidir le gaz au-dessous de son point critique, c'est-à-dire à une température qui est, pour l'air, de  $-140^{\circ}$ .

Or, si l'on examine les diverses méthodes décrites plus haut, on voit que l'industrie ne peut

utiliser, pour cette opération, que trois sortes de machines (1).

1° Les machines à cascades, à cycles multiples et fermés ;

2° Les machines basées sur la détente d'un gaz comprimé avec travail extérieur ;

3° Les machines à détente de gaz comprimé sans travail extérieur (effet Joule et W. Thomson).

**33. Machines à cascades, à cycles multiples et fermés.** — Ces machines utilisent successivement, comme nous l'avons dit plus haut, le froid produit par l'évaporation de plusieurs liquides de plus en plus volatils. L'appareil Pictet appartient à ce système et présente deux cycles, l'un à acide sulfureux, l'autre à acide carbonique. Les machines industrielles utilisent, pour le premier cycle, un gaz pouvant être liquéfié par compression dans un bain d'eau froide : le liquide obtenu donne, en s'évaporant rapidement, un bain réfrigérant de température plus basse, dans lequel on peut liquéfier par compres-

---

(1) Ainsi que l'a fait remarquer son auteur, l'appareil Dewar (*fig. 14*), associé avec un compresseur, pourrait être utilisé pour la préparation continue de l'oxygène ou de l'air liquides. Mais, pour le rendre vraiment économique, il faudrait, croyons-nous, éviter la perte de l'acide carbonique employé comme réfrigérant.

sion un gaz plus volatil ; celui-ci fournit à son tour un bain encore plus froid, dans lequel on peut liquéfier un troisième gaz, encore plus volatil. On peut évidemment atteindre, par ce procédé, les températures les plus basses que donne l'évaporation des gaz liquéfiés, soit la température d'ébullition de l'hydrogène dans le vide. Pratiquement, on n'emploie que deux ou trois cycles, complètement fermés : c'est donc, dans chacun d'eux, le même gaz qui sert indéfiniment, et l'on évite la dépense considérable qui se produirait si on laissait perdre les vapeurs résultant de l'ébullition des liquides.

Une machine de ce système est en usage au laboratoire cryogène de Leyde, dirigé par M. Kamerling Onnes, pour liquéfier l'air : elle emploie successivement le chlorure de méthyle, l'éthylène et l'oxygène. Le premier cycle utilise le chlorure de méthyle, dont le point critique est  $+ 141^{\circ}$  et la pression critique 72 atmosphères. Le liquide obtenu donne, suivant la rapidité de l'évaporation, une température variant de  $- 23$  à  $- 70^{\circ}$  ; ses vapeurs, aspirées par une pompe, passent dans un échangeur de température, où elles circulent en sens inverse de l'éthylène comprimé, et sont comprimées à leur tour dans un récipient où elles reprennent l'état liquide.

✓ Dans le second cycle, on se sert de ce refroidissement pour liquéfier l'éthylène (tempéra-

ture critique  $+ 10^{\circ}$ , pression critique 51 atmosphères) qui donne lui-même un froid de  $- 150^{\circ}$ . Les vapeurs s'échappent par un tube, dont l'axe est occupé par un tube en cuivre amenant en sens inverse l'oxygène comprimé ; elles passent dans un serpentin, où elles sont refroidies par le chlorure de méthyle, puis arrivent dans un tube condenseur réfrigérateur, plongé dans le chlorure de méthyle bouillant, où elles reprennent la forme liquide.

Le troisième cycle a pour but d'effectuer la liquéfaction de l'oxygène.

Au sortir du compresseur, ce gaz traverse le tube refroidi par les vapeurs d'éthylène, puis se liquéfie dans un serpentin entouré par l'éthylène bouillant. L'oxygène liquide coule dans la botte et dans le verre à ébullition ; les vapeurs qu'il dégage circulent autour de l'appareil et le protègent contre le réchauffement. L'oxygène bout dans le verre sous une faible pression et la température s'abaisse à  $- 200^{\circ}$ . Dans le récipient refroidi à cette basse température, on peut obtenir l'air liquide sous la pression atmosphérique.

**34. Machines à détente avec travail extérieur.** — Ces machines sont fondées, comme l'appareil de M. Cailletet, sur la détente adiabatique des gaz. Si un gaz comprimé se détend dans un cylindre en produisant du travail sur un piston, il en résulte un abaissement de tempéra-

ture considérable. On a essayé depuis longtemps d'appliquer cette méthode aux gaz permanents et, en particulier, à l'air ; mais il ne semble pas qu'elle puisse donner de bons résultats.

Dès 1857, W. Siemens déposait une description provisoire de brevet relative à cette application. « L'invention se rapporte au refroidissement par l'expansion de l'air ou de fluides élastiques. L'air est d'abord comprimé dans un cylindre ou une pompe, ce qui élève sa température : il est ensuite refroidi, à l'état comprimé, puis on le fait détendre dans un cylindre ou dans une machine quelconque disposée à cet effet, ce qui abaisse sa température. L'air ainsi refroidi est conduit dans un échangeur, où il refroidit l'air comprimé qui arrive en sens inverse. Le principe de l'invention consiste à produire un effet accumulé ou un abaissement indéfini de la température. »

Siemens se proposait donc d'employer une machine à air froid, combinée avec un échangeur dans lequel l'abaissement de température dû à la détente adiabatique du gaz dans le cylindre serait transmis à l'air comprimé destiné à la détente suivante : ce gaz, en arrivant dans l'appareil, serait donc déjà de plus en plus refroidi, de sorte qu'on pourrait abaisser progressivement les températures limites du cycle dans le cylindre de détente.

Ce principe a été repris par plusieurs inventeurs : ainsi, M. Solvay a fait breveter, en 1885, un appareil analogue, « pour la production des températures extrêmes, » qui devait « produire du froid pour liquéfier les gaz et spécialement l'air atmosphérique. » M. Hampson a imaginé aussi, en 1895, un appareil dans lequel « le cycle usuel de compression, de refroidissement et d'expansion est modifié en utilisant tout le gaz, après son expansion, pour ramener aussi près que possible de sa propre température le gaz comprimé qui est sur le point de se détendre. »

Il semble bien peu probable que des appareils fondés sur ce principe puissent donner des résultats satisfaisants. En effet, aux basses températures qu'il s'agit d'atteindre, tous les corps étrangers, eau, acide carbonique, résidus de matières lubrifiantes, etc., sont devenus solides : dans ces conditions, la simple manœuvre d'un robinet devient déjà bien difficile ; il est vraisemblable que le fonctionnement d'un cylindre d'expansion avec ses organes de distribution serait à peu près impossible. En outre, on ne pourrait pas assurer au cylindre et à son mécanisme une protection efficace contre le réchauffement. D'ailleurs, M. Solvay disait, en 1895, dans une communication à l'Académie des Sciences : « Le maximum d'abaissement de la température auquel je réussis à arriver ainsi fut de  $-95^{\circ}$ , les causes de

dépense du froid produit l'emportant ensuite sur la puissance de production. »

**35. Machines à détente sans travail extérieur.** — Ces machines utilisent le refroidissement qui accompagne généralement, comme l'ont montré Joule et sir W. Thomson, la détente d'un gaz sans travail extérieur. Plusieurs inventeurs ont cherché, depuis quelques années, à s'appuyer sur ce principe pour liquéfier l'air d'une manière simple et économique.

*Machine Linde.* — A la fin de mai 1895, M. Linde a fait connaître un appareil destiné à la liquéfaction de l'air par grandes quantités et formé seulement d'un compresseur d'air et de deux échangeurs de température.

Si l'air était un gaz parfait, suivant exactement les lois de Mariotte et de Joule, une telle détente ne produirait aucune variation de température; mais, comme il n'en est pas ainsi, on obtient un refroidissement indépendant de l'énergie du jet et dont la valeur a été indiquée par Joule et lord Kelvin (formule (2), p. 12). On a donc

$$\theta = 0,276 (p_1 - p_2) \left(\frac{273}{T}\right)^2$$

où  $p_1 - p_2$  représente la différence de pression en atmosphères et T, la température absolue du gaz.

Cette formule montre que le refroidissement



est d'abord très faible (environ un quart de degré par atmosphère); mais on augmente l'effet produit en combinant, comme l'avait proposé Siemens, l'action de plusieurs écoulements successifs. On refroidit ainsi le gaz progressivement jusqu'à ce que sa température soit descendue au-dessous du point critique et que la liquéfaction se produise.

On pourrait craindre que le travail exigé par la compression de l'air prit des proportions démesurées; mais il faut remarquer que ce travail ne dépend pas de  $p_1 - p_2$ , mais seulement du rapport  $\frac{p_1}{p_2}$ , et l'on peut maintenir ce rapport petit, même pour une grande valeur de la différence  $p_1 - p_2$ , en ne laissant pas le gaz se détendre jusqu'à la pression atmosphérique. Ainsi, en prenant pour  $p_1$  et  $p_2$  220 et 20 atmosphères, on a  $\frac{p_1}{p_2} = 11$  et  $p_1 - p_2 = 200$ .

La *fig.* 18 montre la disposition schématique de l'appareil. L'air est d'abord amené à la pression  $p_1$  par un compresseur C, puis il perd la chaleur gagnée pendant la compression dans un réfrigérant R, où circule un courant d'eau. Si l'on fait alors passer ce gaz dans un robinet de réglage  $r$ , de façon qu'il se détende de  $p_1$  à  $p_2$ , le refroidissement  $\theta$ , indiqué par la formule précédente, se produit.

Pour transmettre à l'air qui va se détendre

l'abaissement de température ainsi obtenu et pour produire par ce moyen un nouveau refroidissement, on a intercalé, entre le robinet *r* et le

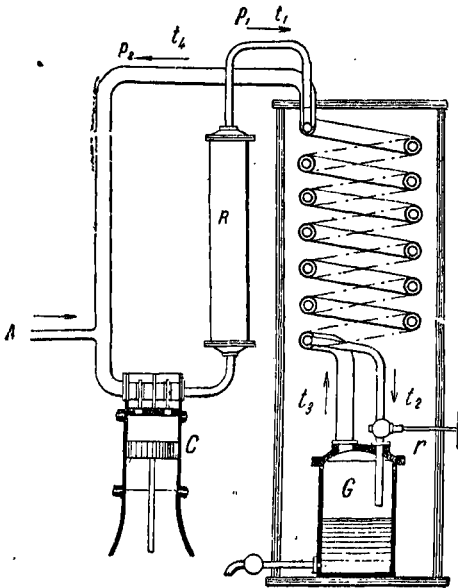


Fig. 18. -- Disposition schématique de la machine Linde pour la liquéfaction de l'air.

réfrigérant *R*, un échangeur formé de deux tuyaux de cuivre concentriques : l'air comprimé se rend au robinet *r* par le tube central et le gaz détendu remonte par l'espace annulaire ; les deux tuyaux sont enroulés en spirale et très bien isolés, entre les spires et à l'extérieur, avec de la laine brute.

Quand l'appareil est en marche, l'air se refroidit de  $t_1$  à  $t_2$  dans le serpentin intérieur, puis de  $t_2$  à  $t_3$  en traversant le robinet de détente ; en passant dans l'espace annulaire, il prend de la chaleur à l'air comprimé et retourne au compresseur à une température  $t_4$ , d'autant plus voisine de  $t_1$  que la machine fonctionne mieux. Comme la différence  $t_2 - t_3$  ou  $\theta$  est toujours sensiblement la même, les températures s'abaissent graduellement jusqu'à ce que l'équilibre s'établisse, grâce à la chaleur dégagée par la liquéfaction. Le régime permanent est alors atteint et l'air, à mesure qu'il se liquéfie, se réunit dans le récipient G. Un second compresseur introduit dans le circuit, par A, le gaz nécessaire pour remplacer celui qui s'est liquéfié.

La Société des appareils Linde construit, pour les laboratoires, sur le principe que nous venons d'indiquer, une machine (*fig. 19*) formée d'un compresseur à deux cylindres et d'un appareil à contre-courant, constitué par trois serpentins concentriques en cuivre. L'air passe de haut en bas dans le serpentin intérieur et se détend de 200 à 16 atmosphères en traversant un premier robinet *a* ; puis il retourne par le second serpentin au petit cylindre *d* du compresseur, qui le comprime de nouveau à 200 atmosphères, pour lui faire recommencer le même cycle. Une quantité d'air réglée par le robinet *b* passe ensuite de

16 à 1 atmosphère ; une partie de ce gaz, 5 % environ, se liquéfie lorsque la machine a pris son

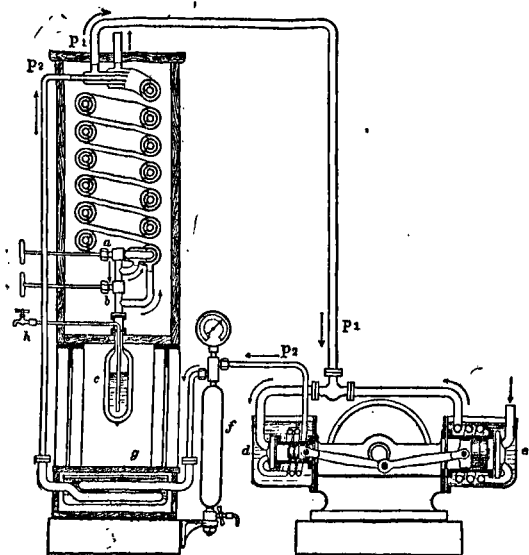


Fig. 19. — Machine Linde pour laboratoires.

régime normal ; le reste s'échappe dans l'atmosphère par le troisième serpentin.

L'air liquide se réunit dans un récipient à double paroi vide<sup>(1)</sup> ; on l'extrait par le robinet *h*.

On injecte constamment de l'eau dans la conduite d'aspiration du compresseur à basse pression, pour réduire l'influence des espaces nuisibles et pour abaisser la température finale de

(1) Voyez p. 89.

la compression. Cette eau, ainsi que la vapeur contenue dans l'air aspiré, sont retenues dans un séparateur *f* et dans un serpentín en fer *g*, refroidi par un mélange de glace et de chlorure de calcium.

Cette machine produit 1 111 centimètres cubes d'air liquide par 3 chevaux-heure. Dans l'appareil n° 1, la liquéfaction commence après une heure et quart de marche; avec l'appareil n° 3, le régime est obtenu au bout de 35 minutes.

M. Linde étudie actuellement un appareil de laboratoire qui ne pèsera que 2 kilogrammes et qui donnera de l'air liquide 8 à 12 minutes après la mise en marche.

Les machines industrielles fournissent jusqu'à 60 kilogrammes d'air liquide par heure.

*Appareil de M. Tripler.* — Un autre inventeur, M. Tripler, de New-York, liquéfie également l'air par détente et revendique la priorité pour cette méthode, qu'il aurait, d'après *The Iron Age*, fait breveter en Angleterre depuis 1893. L'air, puisé sur le toit de l'édifice, traverse d'abord un laveur (*fig. 20*), qui le purifie et le sature d'humidité, puis un système de trois compresseurs placés en tandem, qui l'amènent successivement à des pressions de 4,7, de 29 et enfin de 145 à 180 kilogrammes. Après chacune de ces opérations, il est refroidi par un courant d'eau. Au sortir du dernier réfrigérant, l'air, ramené à

la température ambiante, se rend à un séparateur qui lui enlève les poussières, les traces d'huile, etc., puis à des tubes accumulateurs et enfin aux appareils de liquéfaction. Ceux-ci, au nombre de deux, et placés en série, se compo-

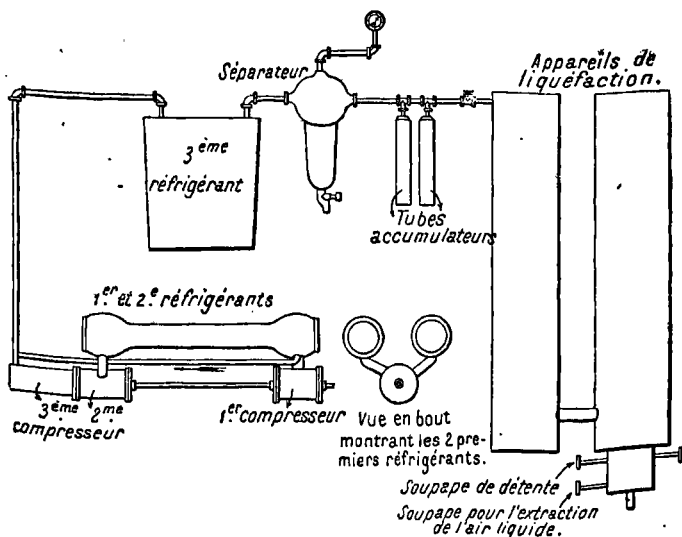


Fig. 20. — Appareil Tripler (schéma).

sent de batteries de tuyaux disposées dans plusieurs cylindres concentriques et terminées par une soupape de détente. L'air à haute pression traverse cette soupape, se trouve ramené, dans la chambre de détente, à une pression voisine de la pression atmosphérique et, ainsi refroidi, suit en sens contraire la surface extérieure des

tuyaux. Au bout d'un quart d'heure, on commence à recueillir l'air liquéfié. L'appareil de M. Tripler fournit de 9 à 13 litres de liquide par heure : il paraît un peu plus compliqué que celui de M. Linde.

*Appareil de M. Hampson.* — Enfin, le docteur Hampson revendique également la priorité pour l'emploi d'une méthode analogue, mais dans laquelle il fait détendre le gaz jusqu'à la pression atmosphérique. Son appareil, breveté le 23 mai 1895, fut essayé à l'usine d'oxygène Brin, à Londres, le 21 mars 1896.

L'air parcourt successivement trois spirales de cuivre concentriques. Il entre en A (*fig.* 21 et 22), sous une pression de 120 atmosphères, pénètre en B dans la spirale extérieure, qui s'enroule dans l'espace annulaire YZ, passe par CD dans la seconde spirale, disposée dans l'espace VX, puis par EF dans la spirale intérieure, entourée d'un manchon de verre où l'on a fait le vide, comme dans les récipients de M. Dewar décrits plus loin. Les deux premiers serpentins sont séparés par une cloison cylindrique verticale ; les spires du troisième sont isolées par une feuille de cuivre plate s'enroulant en hélice. Lorsque le gaz arrive à l'extrémité inférieure du dernier serpentín, il s'échappe, en se détendant brusquement, à travers un petit orifice *h* constitué par des lames en biseau très rapprochées. Ainsi re-

froidi par la détente, il traverse successivement les compartiments concentriques où sont logées

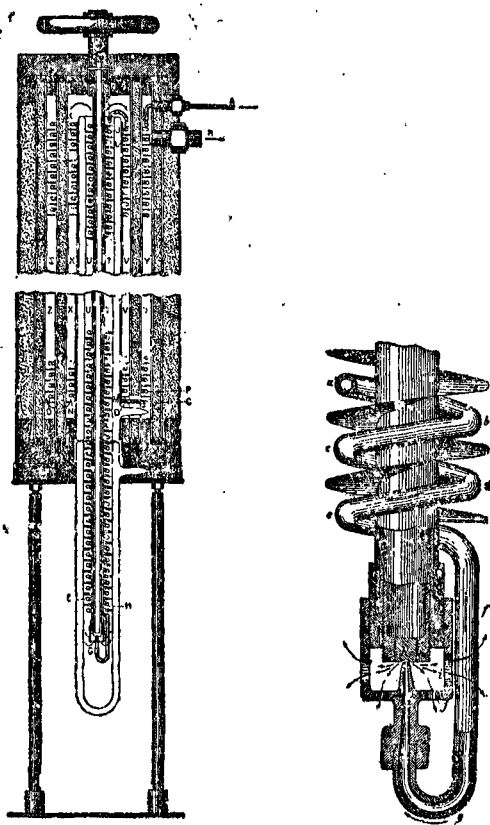


Fig. 21 et 22. — Appareil du Dr Hampson.

les trois spirales, de H jusqu'en Q, et s'échappe



par R. Lorsque le régime permanent est établi, le gaz liquéfié se réunit au-dessous de *h*.

La *fig. 22* montre le détail de l'orifice de détente.

L'appareil a 70 centimètres de hauteur et 17<sup>cm</sup>,5 de diamètre.

La liquéfaction commence 16 minutes après la mise en marche avec une pression de 120 atmosphères, et au bout de 10 minutes avec une pression de 130 atmosphères ; elle commence après 1 minute si l'on a pris soin de refroidir préalablement l'air au moyen de l'acide carbonique liquide.

D'après l'auteur, il se liquéfie 6,6 % de l'air qui traverse l'appareil.

**36. Une fabrique d'air liquide.** — La *Liquid Air and Refrigeration Co* vient d'installer, à New-York, une usine pouvant fournir près de 7 000 litres d'air liquide par jour.

Le gaz est amené progressivement, par deux compresseurs compound, à la pression de 87 kilogrammes ; à la sortie de chaque cylindre, il passe sur des tubes, refroidis par un courant d'eau, qui lui enlèvent la chaleur produite par la compression. Il abandonne ensuite les poussières et autres impuretés dans un séparateur formé d'une colonne d'eau et d'une série de plateaux coniques superposés ; l'humidité entraînée coule sur ces plateaux et retombe dans la couche d'eau infé-

rieure. Au sortir de cet appareil, l'air se refroidit dans un échangeur de température <sup>(1)</sup>, au contact du gaz qui a échappé à la liquéfaction, puis il passe dans le liquéfacteur, fondé sur le même principe que les appareils précédents, et dans lequel il se détend de 87 à 22 kilogrammes environ. L'air non liquéfié repasse sans cesse dans l'appareil : une certaine quantité de gaz, puisée par le premier piston à travers un épurateur, vient remplacer celui qui a pris l'état liquide.

La *Liquid Air Co* pense utiliser l'air liquide obtenu surtout pour la ventilation.

---

(1) Cet appareil sera sans doute supprimé ultérieurement, l'air comprimé le quittant à une température de 10 ou 15°C.

## CHAPITRE VI

### CONSERVATION ET PROPRIÉTÉS DES GAZ LIQUÉFIÉS

**37. Conservation des gaz liquéfiés.** — Lorsqu'on a liquéfié un gaz, il importe de pouvoir le recueillir et le conserver à la pression atmosphérique : il faut, pour cela, des récipients aussi imperméables que possible à la chaleur. On s'est contenté d'abord de placer les gaz liquéfiés dans des récipients à double enveloppe remplie d'air sec. L'emploi du vide donne des résultats bien meilleurs : Dulong et Petit, dans leurs remarquables recherches sur le refroidissement, ont montré, en effet, qu'un corps placé dans une enceinte vide se refroidit ou se réchauffe 20 à 25 fois plus lentement que dans l'air atmosphérique.

M. d'Arsonval avait déjà conseillé, en 1887, l'emploi de vases à enveloppe vide pour les usages médicaux. M. Dewar se sert, pour l'étude des gaz liquéfiés, de récipients en verre analogues

formés de deux tubes concentriques : dans l'espace annulaire, on fait le vide sec à quelques millièmes de millimètre près (vide de Crookes). Lorsqu'on n'a pas besoin de conserver la transparence du vase, on obtient encore de meilleurs résultats en argentant les faces en regard des

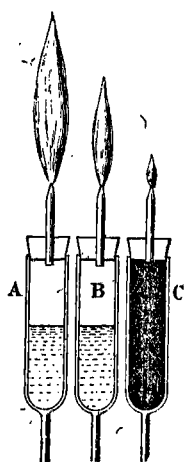


Fig. 23. — Comparaison des récipients pour gaz liquéfiés.

deux enveloppes, pour diminuer leurs pouvoirs émissif et absorbant ; avec un tel récipient, un verre de liquide met 4 ou 5 heures à s'évaporer. On peut montrer cette propriété avec trois tubes identiques A, B, C (fig. 23), dont l'espace annulaire est rempli d'air dans le premier et vide dans les deux autres ; dans le troisième vase, l'enveloppe intérieure est argentée. On met dans les trois récipients des quantités égales d'éthylène liquide, et l'on ferme avec des bouchons munis de tubes effilés identiques, à l'extrémité desquels on enflamme le gaz. Le volume de la flamme est beaucoup plus petit dans le second appareil que dans le premier ; il est extrêmement réduit dans le troisième.

D'un autre côté, M. Tripler recueille l'air liquide dans des récipients en étain entourés de

feutre où il se conserve également, paraît-il, pendant un temps fort long.

**38. Propriétés physiques des gaz liquéfiés et solidifiés.** — Les gaz liquéfiés se présentent le plus souvent sous l'aspect de liquides transparents et incolores ; ainsi l'azote, l'ammoniac, l'anhydride sulfureux, l'acide carbonique, etc.

L'oxygène obtenu par MM. Wroblewski et Olszewski était un liquide incolore, transparent, extrêmement mobile ; il paraît, en réalité, légèrement teinté de bleu.

L'air liquide est parfaitement transparent, lorsqu'on l'a débarrassé par filtration de l'acide carbonique solide qui s'y trouve mélangé, et légèrement teinté de bleu, à cause de l'oxygène qu'il renferme ; à mesure qu'il s'évapore, il s'enrichit en oxygène et prend une couleur plus foncée.

Cependant la liquéfaction des gaz fournit un certain nombre de liquides colorés : l'ozone est bleu indigo, le chlore est d'un beau jaune.

Le fluor liquide, qui a été refroidi à  $-210^{\circ}$  sans présenter trace de solidification, est un corps jaune clair, possédant une grande mobilité. Sa couleur rappelle bien la teinte du fluor gazeux, vu sous une épaisseur de 1 mètre.

Les gaz solidifiés présentent généralement l'apparence de la neige ; tels sont l'azote, le protoxyde d'azote, l'oxyde de carbone, l'acide carbo-

nique. L'aspect de ce dernier est bien connu. Un certain nombre de ces corps peuvent cristalliser ; ainsi l'acide carbonique liquide, enfermé dans un tube scellé et plongé dans un mélange d'acide carbonique solide et de chlorure de méthyle. Le protoxyde d'azote et le phosphure d'hydrogène peuvent aussi cristalliser. L'éthylène, refroidi dans l'oxygène liquide en ébullition, se change en une masse cristalline fondant à  $-169^{\circ}$ .

M. Dewar, en soumettant l'air liquéfié à l'action du vide, dans un récipient à double paroi vide, le vit se solidifier sous l'aspect d'une gelée épaisse et transparente ; cette masse, introduite dans un champ magnétique, laisse de l'oxygène liquide se dégager vers les pôles ; elle est donc constituée par un mélange d'azote solide et d'oxygène liquide. Le même savant a pu aussi, par l'action de l'air liquide, transformer le bioxyde d'azote en un solide blanc qui donne, par fusion, un liquide incolore.

Pour l'hydrogène, on sait que M. Pictet, guidé par une idée préconçue, a cru le voir sous l'aspect d'un jet opaque, d'une teinte bleu acier très caractérisée, qui frappait le sol avec un crépitement rappelant le son que donnerait une grenaille métallique. L'hydrogène liquide obtenu par M. Dewar n'a pas présenté ces caractères. Il est très réfringent et très dispersif, et ne montre aucun spectre d'absorption ; sa densité est voisine

de 0,07. « Il n'y a pas lieu, dit M. Ch.-Ed. Guillaume, d'être surpris que ce corps ne possède pas l'éclat métallique. Depuis que nous connaissons mieux le spectre hors de sa partie visible, nous savons que rien n'est plus variable que l'éclat d'un corps, sa transparence ou son pouvoir réfléchissant, suivant les radiations auxquelles ces qualités sont rapportées. Dans une certaine région de l'infra-rouge, le quartz, le sel gemme, et beaucoup d'autres cristaux, possèdent un pouvoir réfléchissant qui leur donne un éclat comparable à celui des métaux, au point de vue spécial de ces radiations. L'absence de cet aspect particulier dans l'hydrogène examiné *dans le spectre visible* ne diminue donc en rien la qualité de métal que lui attribuent les chimistes. »

L'hydrogène liquide est à une température assez basse pour permettre de liquéfier l'hélium et de solidifier l'air. Un tampon de coton, imbibé de ce corps, se montre assez fortement magnétique ; cet effet n'est pas dû à l'hydrogène, comme l'on pourrait le croire, mais à l'oxygène qui se congèle à la surface du coton.

Lorsqu'on fait évaporer de l'hydrogène liquide, on voit se produire au milieu du vase, pendant toute la durée de la vaporisation, « un nuage d'air solide, qui s'accumule dans le fond sous forme d'un dépôt blanc ; lorsque tout l'hydrogène s'est évaporé, ce précipité blanc, cet air solide,

devient liquide, puis disparaît à son tour (Dewar). »

Signalons encore les recherches récentes faites par M. Dewar, en collaboration avec M. Liveing et avec M. Fleming, sur les propriétés physiques de l'oxygène et de l'air liquides : réfraction, spectre d'absorption, perméabilité magnétique et constante diélectrique.

**39. Densité des gaz liquéfiés.** — Depuis que l'on est parvenu à liquéfier les gaz, un grand nombre d'expérimentateurs ont mesuré la densité des liquides obtenus. Faraday, Thilorier, Bussy, Andréef, peuvent être cités parmi les premiers qui s'occupèrent de cette question ; mais la difficulté qu'on éprouve à manier ces liquides sous de fortes pressions empêcha ces expérimentateurs d'obtenir des résultats un peu précis.

Deux méthodes ont été utilisées tout d'abord. La première, qui paraît due à Davis Guilbert, a été surtout employée par Faraday en 1823 : on introduit d'avance dans le récipient une série de boules de verre lestées respectivement de manière à pouvoir flotter sur des liquides de plus en plus denses : on a ainsi deux limites entre lesquelles est contenue la densité. L'influence de la pression sur les boules rend évidemment les résultats trop faibles. Ce procédé a été appliqué récemment, avec beaucoup de soin, au fluor,



par MM. Moissan et Dewar. Le liquide était mis en contact avec des corps de densité bien connue : sa densité a été trouvée très voisine de celle de l'ambre ; on a adopté 1,14. L'autre méthode consiste à comparer le volume du gaz et celui du liquide qui lui a donné naissance : elle a été reprise plus récemment et appliquée à l'oxygène et à l'azote liquides, en 1886, par Wroblewski.

M. Ansdell a employé, au contraire, un procédé différent et mesuré le volume occupé, à l'état liquide, par un poids connu de gaz : il a opéré sur l'acide chlorhydrique et l'acétylène et trouvé, pour le premier, 0,854 à 10°,5 et, pour le second, 0,450 à 0°. M. Bleekrode a repris ce procédé pour quelques gaz, dans une étude sur la réfraction des gaz liquéfiés, et a trouvé notamment pour l'éthylène 0,361 à 6°.

En 1859, Andréef avait adopté une méthode susceptible de précision, et qui consiste à observer la dilatation du gaz liquéfié dans un tube thermométrique ; mais il calculait la densité de la vapeur saturée au moyen des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, ce qui donne des résultats trop grands, absolument inacceptables pour les gaz ayant une tension de vapeur considérable. Il étudia ainsi quatre gaz, l'anhydride sulfureux, l'ammoniac, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote.

**40. Densité des gaz permanents à l'état liquide.** — Dès qu'on eut liquéfié les gaz permanents, on chercha aussi à déterminer leur densité sous l'état liquide. De considérations théoriques relatives à ce qu'il appelait le *volume atomique* (quotient du poids atomique par la densité), Dumas avait conclu que la densité de l'oxygène liquide doit être voisine de 1.

Pour vérifier cette prévision, M. Pictet mesurait approximativement le poids d'oxygène liquéfié dans son appareil et le volume occupé par ce liquide : il trouvait 44<sup>gr</sup>,502 pour le premier nombre et 45,467 pour le second, ce qui donnait pour la densité

$$\frac{44,502}{45,467} = 0,9787.$$

Une autre méthode de calcul, dont le principe est quelque peu différent, a donné 0,9883.

Ces nombres confirmeraient d'une façon remarquable les prévisions de Dumas; malheureusement, M. Offret a relevé dans les calculs un certain nombre de fautes et montré que la première méthode, qui s'appuie sur les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, est inacceptable; la seconde, en simplifiant et rectifiant les calculs, donne 0,840.

D'un autre côté, MM. Cailletet et Hautefeuille ont mesuré la densité de liquides mixtes conte-

nant de l'oxygène. Ainsi, avec un mélange de 1 partie en poids d'oxygène pour 10 d'acide carbonique (1 vol. d'oxygène gazeux pour 7 d'acide carbonique environ), ils ont trouvé :

Température	Pression	Densité
0°	200 <sup>atm</sup>	0,58
//	275	0,65
//	300	0,70
— 23°	200	0,84
//	275	0,88
//	300	0,89

En opérant sur un mélange de protoxyde d'azote et d'oxygène, on a obtenu 0,65 à 0° et 0,94 à — 23°.

La même méthode a été appliquée à l'azote et à l'hydrogène; elle a donné, à 0°, suivant la pression, 0,37 à 0,41 pour l'azote et 0,025 à 0,026 pour l'hydrogène.

*Expériences de Wroblewski.* — Ce physicien s'est occupé à son tour de la même question : pour cela, il avait gradué et calibré le tube capillaire de son appareil et mesuré le volume total du réservoir, qui était primitivement rempli de gaz à une température déterminée et sous la pression atmosphérique : il connaissait donc le poids de l'oxygène contenu dans l'appareil. Après la compression, l'oxygène liquide rem-

plissait la partie du tube capillaire recourbée verticalement jusqu'à 2 centimètres du haut, et le mercure arrivait à la courbure. L'oxygène n'était donc pas complètement liquéfié et le quotient de son poids total par le volume du liquide, soit 0,94, ne donne qu'une limite supérieure de la densité.

Pour avoir une valeur plus approchée, Wroblewski remarque que la tension maxima de l'oxygène à  $-130^{\circ}$  est voisine de celle de l'anhydride carbonique ou du proxyde d'azote à  $0^{\circ}$ . Donc, si l'on fait une autre opération semblable avec le gaz carbonique à  $0^{\circ}$ , en faisant avancer le mercure jusqu'au même point, on peut admettre que le rapport du poids liquéfié au poids total est le même que dans le premier cas, et l'on a, en appelant  $p_1$  et  $p_2$ , les poids introduits,  $v_1$  et  $v_2$ , les volumes des deux liquides,  $d_1$  et  $d_2$ , leurs densités :

$$\frac{v_1 d_1}{p_1} = \frac{v_2 d_2}{p_2}$$

Or  $d_2 = 0,9471$ , d'après Andréef. Les mesures faites avec deux tubes, d'ailleurs peu différents l'un de l'autre, ont donné pour la densité de l'oxygène 0,89. Du reste, l'auteur n'indique pas le rapport des volumes de l'oxygène gazeux et de l'oxygène liquéfié. Il montre d'ailleurs que, en partant de 0,84, on peut refaire en sens inverse le calcul de M. Pictet et trouver des ré-

sultats concordants ; mais cette vérification est plus apparente que réelle et les erreurs relevées par M. Offret lui enlèvent tout intérêt.

Wroblewski a enfin mesuré la densité de l'oxygène, de l'azote et de l'air liquides par un procédé analogue à celui du flacon, c'est-à-dire en mesurant le gaz qui, après avoir été liquéfié, remplissait un réservoir d'un volume connu. Au moyen d'appareils construits dans ce but, il a pu opérer aussi bien sous de hautes pressions, à des températures voisines du point critique, que dans le vide, aux températures les plus basses que puisse fournir l'évaporation de l'oxygène et de l'azote liquides. Il a représenté l'ensemble de ses recherches sur l'oxygène par la formule

$$d = 1,212 + 0,00428 T - 0,000052 T^2,$$

T étant la température absolue. Cette formule peut être appliquée depuis la température critique,  $-118^\circ$ , où la densité est 0,6, jusqu'à  $-200^\circ$ , où elle atteint 1,24 sous la pression de 0,02 m.

Pour l'azote, la densité varie de 0,44, dans le voisinage du point critique, à 0,9 pour le voisinage du point de solidification  $-203^\circ$ .

Quant à l'air atmosphérique, sa composition changeant à chaque instant, on n'a pu déterminer sa densité que dans des conditions ne s'éloignant pas trop de l'état critique. Elle ne

diffère pas de celle qu'on peut calculer par la règle des mélanges : ainsi, cette règle indique 0,6 à  $-146^{\circ},6$  et sous la pression de 45 atmosphères, et l'expérience donne 0,59.

*Expériences de M. Olszewski.* — M. Olszewski a déterminé aussi la densité de l'oxygène liquéfié par une méthode semblable à la précédente. Un petit réservoir de verre, de  $1^{\text{cm}^3},4$ , était rempli de ce liquide, refroidi à  $-139^{\circ}$  par la vaporisation de l'éthylène liquéfié et maintenu à la pression de 40 atmosphères. On laissait ensuite l'oxygène reprendre la forme gazeuse et l'on mesurait son volume dans une cloche graduée, d'où son poids. On a trouvé 0,8787 à  $-139^{\circ},13$ . Le coefficient de dilatation, mesuré en même temps, est de 0,01706.

Enfin, en 1897, les densités de l'oxygène et de l'air liquides ont été de nouveau étudiées par M. Dewar, qui faisait, avec une vingtaine de substances différentes, des pesées hydrostatiques au sein du gaz liquéfié contenu dans un vase argenté et à double paroi vide. Pour l'oxygène liquide, en tenant compte de la variation de volume du solide pesé, il a obtenu en moyenne 1,1378, à la température de  $-183^{\circ}$ . Pour l'air liquide, on a trouvé 0,910, tandis que la densité de l'azote à son point d'ébullition est 0,850 ; mais on ne peut attacher une grande importance au nombre trouvé pour l'air,

car la composition du liquide varie sans cesse par suite de l'évaporation de l'azote.

*Recherches de MM. Cailletet et Mathias.* — D'un autre côté, M. Cailletet a repris, en 1886, en collaboration avec M. Mathias, l'étude des gaz non permanents à l'état liquide; ces savants ont choisi la méthode des vases communicants, qui a été employée souvent, et en particulier par M. Amat, pour la mesure rapide de la densité des liquides ordinaires. Un bloc d'acier, plus grand que celui de l'appareil ordinaire de M. Cailletet, renferme un réservoir en verre, d'environ 600 centimètres cubes, relié avec un tube de même substance, en forme d'O, de 50 centimètres de hauteur (fig. 24) : les deux branches verticales du tube sont divisées en millimètres et la courbure inférieure contient un peu de mercure. L'une des branches étant refroidie, le gaz qui remplit l'appareil s'y liquéfie lorsqu'on le comprime; on a soin de condenser aussi un peu de liquide dans la seconde branche, pour n'avoir pas à s'occuper de la capillarité.

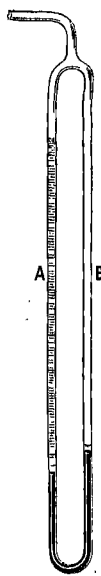


Fig. 24. — Tube en O de MM. Cailletet et Mathias.

Si l'on appelle  $h$  la différence des hauteurs du liquide condensé dans les deux branches et  $x$ , la

densité de ce liquide,  $h'$  et  $d'$ , la dénivellation du mercure et sa densité, et  $d$ , la densité de la vapeur saturante à la température de l'expérience, on a

$$(6) \quad hx = h'd' + (h - h')d.$$

D'où  $x$ .

Cette méthode permet de faire un nombre quelconque d'expériences avec la même masse de gaz; mais elle exige la connaissance de la densité  $d$  de la vapeur saturée. Pour mesurer cette densité, on adapte à l'appareil de M. Cailletet un réservoir en verre de 60 centimètres cubes, ouvert à la partie inférieure et muni à l'autre extrémité d'un tube épais exactement jaugé. Ce tube étant maintenu à une température constante, on liquéfie par pression une partie du gaz contenu dans le réservoir: on diminue ensuite la pression avec une grande lenteur jusqu'à ce que la dernière goutte du liquide disparaisse, et l'on mesure, avec une lunette, le volume occupé par la vapeur; on a mesuré, en outre, le volume du gaz sous la pression atmosphérique, ce qui permet de calculer son poids.

La densité de la vapeur saturante de protoxyde d'azote, entre  $-28$  et  $+34^{\circ}$ , peut être représentée par la formule

$$d = 0,5099 - 0,00361t - 0,0714 \sqrt{36,4 - t}.$$



Des formules analogues ont été trouvées pour l'éthylène et pour l'anhydride carbonique.

A l'aide de ces résultats, on calcule ensuite, avec la formule (6), la densité du gaz liquéfié. Ainsi, la densité du protoxyde d'azote liquide, entre  $-20^{\circ},06$  et  $+34^{\circ}$ , est donnée par

$$\alpha = 0,342 + 0,00166t + 0,0922 \sqrt{36,4 - t}.$$

Avec le même appareil, ces expérimentateurs ont étudié ensuite le gaz sulfureux, dont le point critique est très élevé,  $156^{\circ}$  environ. Ils ont employé, en outre, dans ce cas, la méthode thermométrique, déjà utilisée par Is. Pierre, par Andréef et par Drion pour l'étude de la dilatation de ce corps. Les nombres obtenus sont compris entre ceux d'Andréef et ceux de Drion. A l'aide des densités, on a calculé la dilatation.

*Expériences de M. Amagat.* — La méthode employée par MM. Cailletet et Mathias, dans le travail que nous venons d'analyser, pour obtenir la densité de la vapeur saturante, a été examinée, en 1892, par M. Amagat. Ce physicien a reconnu qu'il est extrêmement difficile de saisir avec certitude le moment exact de l'apparition ou de la disparition du liquide; en outre, il suffit d'une trace d'air absolument insignifiante pour retarder beaucoup le point de liquéfaction totale, qui correspond toujours à une pression notablement supérieure à la tension maxima. Pour se mettre complètement à

L'abri des retards relatifs aux changements d'état, il importe de n'opérer que sur des corps en équilibre normal. Pour cela, M. Amagat liquéfie d'abord une partie du gaz, de sorte que le volume du liquide soit, par exemple, le dixième de celui de la vapeur, et lit ces deux volumes lorsque l'équilibre est parfaitement établi. On liquéfie alors une nouvelle quantité de gaz, de manière à tripler ou quadrupler le volume du liquide, et l'on mesure de même les nouveaux volumes.

Soient  $v$  et  $v'$ , l'augmentation du volume de liquide et la diminution du volume de vapeur, quand on passe du premier équilibre au second,  $D$  et  $D'$ , les densités absolues du corps sous les deux états.

$$vD = v'D'.$$

Si  $V$  et  $V'$  sont les volumes du liquide et de la vapeur pendant l'un des deux équilibres et  $P$ , la masse du gaz sur lequel on opère,

$$VD + V'D' = P.$$

De ces équations, on tire  $D$  et  $D'$ . On obtient donc à la fois la densité absolue de la vapeur saturante et celle du liquide.

La représentation graphique des expériences de MM. Cailletet et Mathias et de celles de M. Amagat présente des résultats intéressants.

Si l'on porte en abscisses les températures et

en ordonnées les densités absolues d'un corps sous les deux états, liquide et vapeur (fig. 25); les deux courbes se raccordent à la température

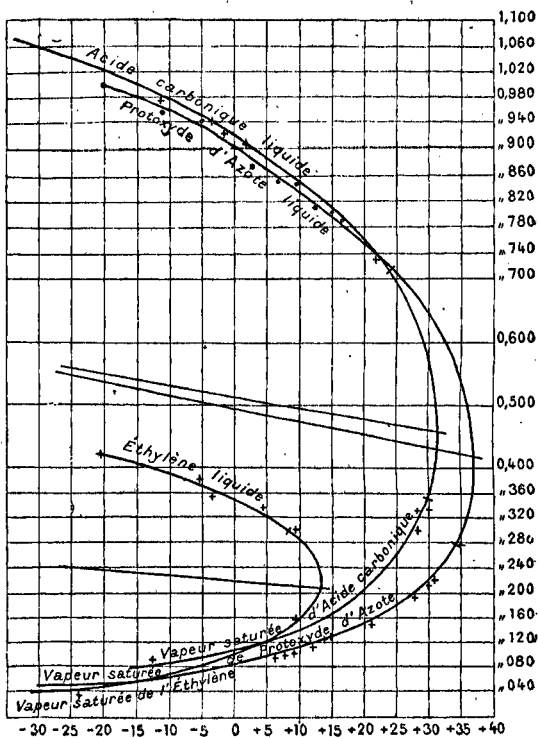


Fig. 25. — Courbes de densités.

critique; la densité du liquide est alors égale à celle de la vapeur. L'ensemble constitue donc une courbe unique, de forme parabolique, mais

ayant son sommet beaucoup plus aplati qu'une véritable parabole, ce qui correspond à un rapprochement extrêmement rapide des deux densités. Le lieu des milieux des cordes parallèles à l'axe des ordonnées est une droite, peu inclinée sur l'axe des températures. Ce résultat, indiqué par MM. Cailletet et Mathias, et vérifié pour l'anhydride sulfureux dans un intervalle de  $156^{\circ}$ , a été confirmé en outre par M. Amagat, en 1892. L'ordonnée de ce diamètre rectiligne qui correspond à la température critique est la densité critique, commune au liquide et à la vapeur. Des expériences de M. Sidney Young, publiées en 1892 et portant sur douze corps de nature diverse et sur des intervalles de température qui atteignent  $300$  et  $325^{\circ}$ , ont permis à M. Mathias de vérifier que la forme rectiligne du diamètre est bien rigoureuse et non pas seulement approximative. En outre, on peut déduire de l'équation de van der Waals que la densité du liquide tend vers le triple de la densité critique quand on s'éloigne le plus possible de la température critique.

**41. Dilatation des gaz liquéfiés.** — L'examen des courbes qui précèdent montre aussi que la dilatation du liquide est plus grande que celle du gaz lui-même. Cette intéressante propriété est connue depuis longtemps ; elle a été étudiée notamment par M. Drion, en 1860.

Le liquide volatil était renfermé dans un thermomètre à déversement ; on notait l'augmentation apparente du volume quand on chauffait l'appareil de  $t^{\circ}$  à  $t'^{\circ}$ . On admettait que la vapeur remplissant le tube était fournie uniquement par le réservoir supérieur. Pour l'anhydride sulfureux, le coefficient est égal à celui de l'air à  $80^{\circ}$  et trois fois plus grand à  $130^{\circ}$ . M. Hirn a obtenu des résultats analogues par la méthode du thermomètre à poids modifiée.

**42. Chaleur de vaporisation.** — La chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés a d'abord été étudiée par Favre et Silbermann, Regnault et M. J. Chappuis, à  $0^{\circ}$ , à la température ambiante ou à la température normale d'ébullition. M. Mathias a repris cette étude, en 1890, en poussant les mesures jusqu'au point critique, afin de vérifier si cette quantité s'annule à cette température, comme l'indique la théorie (formule 5 de Clapeyron, p. 18).

M. Mathias s'est servi d'un calorimètre à eau, mais, comme la chaleur de vaporisation varie rapidement dans le voisinage de la température critique, il a choisi une méthode calorimétrique à température constante. Cette méthode consiste à compenser, à chaque instant, le refroidissement de l'appareil dû à la vaporisation du liquide par le mélange avec l'eau du calorimètre d'un poids connu d'acide sulfurique concentré,

dont la chaleur de dilution avait été soigneusement mesurée. Il suffit donc de peser le récipient qui contient l'acide sulfurique avant et après l'expérience pour connaître la quantité de chaleur fournie au liquide pour le vaporiser, et les mesures calorimétriques se trouvent ramenées à des mesures de poids, qui peuvent se faire avec la plus grande exactitude.

Le liquide est contenu dans un récipient R (fig. 26), communiquant à la partie supérieure

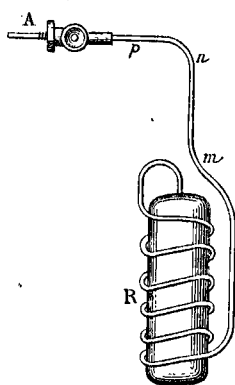


Fig. 26.

Appareil de M. Mathias

avec un long serpentín de petit diamètre et de 1 mètre environ de longueur, enroulé autour de lui. L'appareil, en cuivre doré, est placé dans un calorimètre de Berthelot; il peut supporter une pression de plus de 100 atmosphères. Le débit du gaz, qui doit s'échapper dans l'atmosphère sans vitesse appréciable et

après avoir pris dans le serpentín exactement la température du calorimètre, est réglé par un robinet à pointeau A, isolé du serpentín par un tube en celluloïd, et par un manomètre métallique sensible.

Dans la détermination du poids de liquide

vaporisé, il est indispensable, surtout au voisinage du point critique, de tenir compte de la vapeur qui remplace dans le récipient le liquide disparu. Soient  $P$ , le poids réel de la vapeur fournie,  $v$ , le volume qu'elle occupait à l'état liquide dans le réservoir,  $P'$ , la perte de poids de l'appareil,  $\delta = \frac{1}{u}$  et  $\delta' = \frac{1}{u'}$ , les densités absolues du liquide et de sa vapeur saturante à la température de l'expérience; on a

$$P = v\delta \quad \text{et} \quad P' = P - v\delta'.$$

D'où

$$P = P' \frac{\delta}{\delta - \delta'} = P' \frac{u'}{u' - u}.$$

La chaleur latente de vaporisation est

$$\lambda = \frac{Q}{P},$$

$Q$  étant la quantité de chaleur fournie à l'appareil pendant l'expérience.

Au voisinage du point critique, le coefficient  $\frac{\delta}{\delta - \delta'}$  prend des valeurs très grandes et le poids  $P'$  doit être de plus en plus restreint, pour éviter la détente. D'ailleurs, dans toutes les expériences, le poids du liquide vaporisé a été maintenu, pour la même raison, entre  $0^{\text{sr}},5$  et  $0^{\text{sr}},25$ .

Les expériences ont porté sur l'anhydride sulfureux, l'acide carbonique et le protoxyde d'azote. Pour ces trois liquides, les résultats

peuvent être représentés par les formules suivantes :

Acide sulfureux ;

$$\lambda = 91,87 - 0,384 t - 0,000 340 t^2.$$

Acide carbonique :

$$\lambda^3 = 118,485 (31 - t) - 0,4707 (31 - t)^2.$$

Protoxyde d'azote :

$$\lambda^2 = 131,75 (36,4 - t) - 0,928 (36,4 - t)^2.$$

Les résultats relatifs aux trois corps étudiés sont représentés sur la *fig. 27*, où les températures ont été portées en abscisses et les chaleurs de vaporisation en ordonnées.

M. J. Bertrand a démontré théoriquement que la chaleur de vaporisation est une fonction linéaire et décroissante de la température lorsqu'on peut négliger le volume spécifique du liquide devant celui de la vapeur saturée et lorsqu'on peut appliquer à cette vapeur la formule

$$pv = RT,$$

avec un coefficient R différent de celui des gaz parfaits. Ces deux hypothèses sont réalisées lorsqu'on est assez loin du point critique : on peut le constater sur la courbe relative à l'acide sulfureux.

Les courbes relatives aux deux autres corps vérifient, d'une manière très satisfaisante, la



formule de Clapeyron : leur forme montre bien que la tangente au point critique est perpendiculaire à l'axe des abscisses. On semble donc en

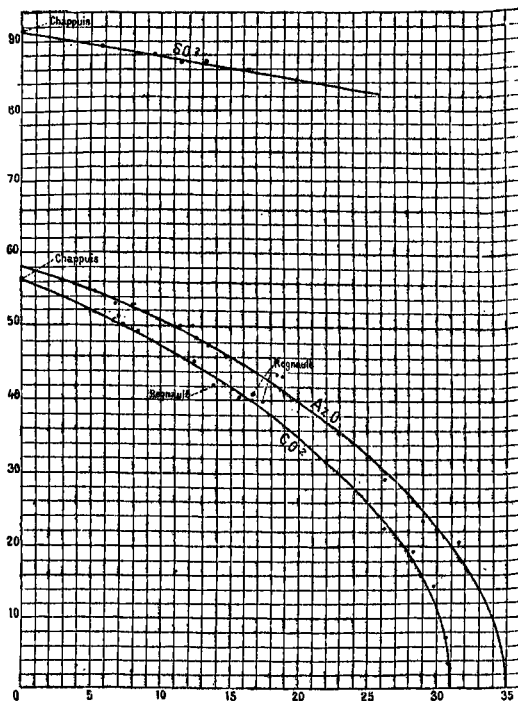


Fig. 27. — Chaleurs de vaporisation des gaz liquéfiés

droit de conclure que la chaleur latente est rigoureusement nulle à cette température et que, par suite, l'égalité  $u = u'$  est aussi parfaitement rigoureuse.

MM. Cailletet et Mathias ont aussi calculé la chaleur latente du protoxyde d'azote et de l'acide carbonique au moyen de la formule (5) de Clapeyron. Ils se sont servis des tables de Regnault pour les tensions maxima des vapeurs, et ont calculé, pour simplifier, la dérivée  $\frac{dp}{dt}$  à l'aide de la formule très approchée

$$\frac{p_{t+\delta} - p_{t-\delta}}{10}$$

$u$  et  $u'$  ont été formés au moyen des densités lues sur les courbes (fig. 25). On a pris  $E = 425$ .

**43. Chaleurs spécifiques des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturantes.** — M. Mathias a indiqué aussi des méthodes pour mesurer directement ces chaleurs spécifiques. Cette étude présente quelques conséquences intéressantes relativement à la chaleur spécifique des vapeurs saturées dans le voisinage du point critique. On sait que, en désignant par  $m$  la chaleur spécifique d'un liquide, celle de sa vapeur saturée<sup>(1)</sup> est

$$m' = m + \frac{d\lambda}{dt} - \frac{\lambda}{T}$$

Or, au point critique, la tangente à la courbe (fig. 27) étant parallèle à l'axe des ordonnées,  $\frac{d\lambda}{dt}$  est négatif et croît indéfiniment en valeur

---

(1) WIRZ. — *Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs*, form. 40. Encyclopédie scientifique des aides-mémoire. Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

absolue (1). Donc, à cette température,

$$m' = -\infty.$$

La chaleur spécifique d'une vapeur saturante est donc toujours négative au voisinage du point critique; toutes les vapeurs se comportent alors comme la vapeur d'eau, c'est-à-dire se liquéfient partiellement par l'effet d'une détente adiabatique.

Au contraire, loin du point critique, pour tous les corps étudiés (eau, sulfure de carbone, acétone, éther, benzine),  $m'$  croît avec la température. Cette quantité doit donc passer par un maximum, qui peut être d'ail-

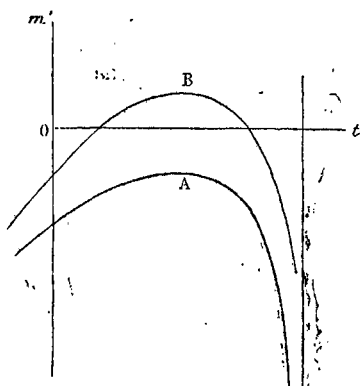


Fig. 28. — Points d'inversion des chaleurs spécifiques de vapeurs saturantes.

leurs positif ou négatif. Dans le premier cas (fig. 28, courbe B), il doit exister une autre température d'inversion, pour laquelle  $m'$  change

(1) M. Raveau a montré que la chaleur spécifique  $m'$  du liquide maintenu sous la pression de sa vapeur saturante tend, au contraire, vers  $+\infty$ .

encore de signe, la courbe coupant l'axe des abscisses; c'est ce qui a lieu pour l'acide sulfureux au voisinage de 0° et pour la plupart des liquides étudiés par Regnault. Nous avons dit que, pour ces corps, on peut poser, d'après M. J. Bertrand,

$$\lambda = a - bT,$$

d'où

$$m' = m - \frac{a}{T}.$$

Pour ces corps, la chaleur spécifique de vapeur saturante croît avec la température; elle est toujours plus petite que celle du liquide et la différence varie en sens inverse de la température absolue.

Si, au contraire, le minimum est négatif, il n'y a pas de point d'inversion (*courbe A*).

**44. Propriétés chimiques.** — On a peu étudié jusqu'ici les changements que peut amener la liquéfaction dans les propriétés chimiques des gaz. Pour ceux qui ne se liquéfient qu'à une température très basse, il est probable que leurs affinités doivent devenir beaucoup plus faibles. Ainsi, MM. Moissan et Dewar ont constaté que le fluor liquide perd une grande partie de son activité chimique. Nous avons vu qu'il n'attaque plus le verre. A — 210°, il est sans action sur l'oxygène sec, l'eau et le mercure, mais il se combine encore à l'hydrogène avec

un grand dégagement de chaleur et de lumière ; il décompose aussi la benzine et l'essence de térébenthine avec incandescence.

**45. Expériences réalisées avec l'air liquide.** — L'air liquide, qui se prépare maintenant avec facilité, permet de réaliser un grand nombre d'expériences intéressantes. Ainsi, projeté sur un morceau de glace, l'air liquide prend l'état sphéroïdal. Pour la même raison, on peut le verser sur la main sans éprouver une sensation bien prononcée, à moins de rendre le contact intime, par exemple en mouillant la peau ; mais il ne se produit encore, dans ce cas, d'après M. d'Arsonval, qu'une brûlure superficielle, car la couche de glace qui se forme aux dépens de l'eau des tissus isole les parties sous-jacentes : aussi peut-on introduire de l'air liquide dans l'estomac sans produire de lésions.

Un morceau de viande, un œuf, deviennent en quelques minutes extrêmement durs, et se cassent en petits fragments sous le choc d'un marteau.

Un vase d'étain, plongé dans l'air liquide jusqu'à ce qu'il en ait pris la température, devient cassant et se brise comme du verre quand on le laisse tomber. Il n'en est pas de même pour le cuivre et le platine, et la résistance du fer à la traction est, au contraire, augmentée. Une balle de caoutchouc devient aussi très

cassante. L'ivoire, exposé pendant quelques secondes, au sortir du liquide, à la lumière de l'arc voltaïque et porté ensuite dans une chambre obscure, présente une belle phosphorescence. L'alcool et le whiskey sont congelés sans difficulté.

Un jet de vapeur d'eau bouillante, projeté sur l'air liquide, détermine une violente ébullition : une partie de la vapeur se condense en nuage épais et le reste de l'eau est transformé presque instantanément en grêlons gros comme des pois, qui flottent dans l'air liquide. Si l'on fait bouillir l'air liquéfié dans le vide, on voit l'air de la chambre se condenser sur les parois du tube.

On fabrique facilement, dans l'air liquide, un cylindre de mercure, de 6<sup>cm</sup><sup>2</sup> de section, qui reste solide 20 ou 30 minutes ; on peut s'en servir comme d'un autre métal, par exemple pour enfoncer un clou, ou mesurer sa résistance à la traction.

Par suite de la disparition graduelle de l'azote, plus volatil que l'oxygène, l'air liquide peut contenir jusqu'à 75 % de ce dernier gaz, dont il acquiert les propriétés comburantes. Une éponge imprégnée d'air liquide fait explosion au contact d'une bougie allumée. Un charbon brûle avec éclat à la surface de ce corps, tandis que le gaz carbonique produit se transforme en neige. Si l'on place au milieu d'un tube d'acier épais,

ouvert aux deux bouts, un tampon de coton imprégné d'air liquide et qu'on en approche une bougie allumée, il se produit une violente explosion qui déchire le tube.

L'air liquide flotte d'abord sur l'eau, puis, l'azote s'évaporant, l'oxygène liquéfié, de densité 1,124, se divise en gouttes qui tombent dans l'eau; ces gouttes sont le siège d'une évaporation qui les fait tourbillonner rapidement.

Un tube rempli d'oxygène liquide est attiré, comme le fer, par un pôle d'électro-aimant. Cette expérience, comme une autre rapportée plus haut, montre bien le magnétisme de l'oxygène.

M. d'Arsonval a étudié l'action de l'air liquide sur les ferments, tantôt en les versant directement dans l'air liquide, tantôt en ne faisant intervenir que la température. Malgré des séjours qui ont varié de 1 à 6 heures, les ferments solubles n'ont subi aucune modification dans leur activité, ni par le froid, ni par l'oxygène condensé. Les microbes pathogènes, tels que le bacille pyocyanique, ont été aussi à peine influencés par un séjour prolongé au contact direct de l'oxygène liquide. L'ozone très concentré n'a pas eu plus d'action sur les toxines et les microbes.

Ces faits paraissent en contradiction avec les expériences de Paul Bert, qui avait trouvé dans

l'oxygène comprimé un réactif tuant les ferments figurés, tandis qu'il respectait les ferments solubles. M. d'Arsonval pense que « le froid commence par anesthésier la matière vivante et la fait tomber dans cet état d'indifférence chimique que l'on obtient également par la dessiccation préalable, lorsqu'on agit sur les rotifères, l'anguillule du blé niellé et les autres animaux dits ressuscitants ». Quoi qu'il en soit, on voit que l'air liquide ne constitue nullement un antiseptique et qu'il n'y a pas lieu de compter sur les grands froids pour détruire les épidémies d'origine microbienne.

**46. Constantes des principaux gaz.** — Nous donnons, à la page suivante, les constantes physiques des principaux gaz, empruntées à divers auteurs.

---



## CONSTANTES DES PRINCIPAUX GAZ

Gaz	Point critique	Pression critique	Point d'ébullition	Point de fusion et pression correspondante		Densité du liquide et température correspondante	
	Degrés	Atmosph.	Degrés	Degrés	Millim.		Degrés
Hydrogène . . . . .	-234,0	20	-243,0			1,124	-181,4
Oxygène . . . . .	-118,0	50,0	-181,5			0,885	-94,4
Azote . . . . .	-146,0	35,0	-191,4	-214,0	60	env. 1,5	-187,0
Argon . . . . .	-121,0	50,6	-187,0	-189,6		0,933	-191,4
Air . . . . .	-140,0	30,0	-191,4				
Eioxyde d'azote. . . . .	-93,5	71,2	-153,6	-167,0	138		
Méthane . . . . .	-82	55	-164	-186	80		
Oxyde de carbone. . . . .	-141	35	-190	-207	100		
Acide carbonique . . . . .	+30,9	77	-79			0,917	0
Chlore . . . . .	+141	83,9	-33,6				
Protoxyde d'azote. . . . .	+35,4	75	-87,9				
Ammoniac . . . . .	+131,0	113	-38,5				
Acide sulfureux . . . . .	+155,4	78,9	-10,08				
Acide chlorhydrique. . . . .	+51,5	96	-35,0				
Acide sulhydrique . . . . .	+100,2	92	-61,8				
Éthylène . . . . .	+9,3	58	-105,0				
Acétylène. . . . .	+37	68					

## CHAPITRE VII

### NOUVELLES RECHERCHES SUR LE POINT CRITIQUE

**47. Isothermes d'Andrews.** — Depuis les découvertes de Cagniard de la Tour et d'Andrews, de nombreux travaux ont été effectués, soit pour généraliser les phénomènes observés par ces deux physiciens, soit surtout pour vérifier les conséquences qui résultaient de leurs expériences. Sans vouloir décrire complètement ces travaux, qui nous entraîneraient en dehors de notre programme, nous croyons cependant utile de faire connaître les principaux résultats obtenus. En raison des difficultés que comportent les recherches de ce genre, les expérimentateurs sont arrivés d'abord à des conclusions souvent opposées, ce qui a eu pour effet de compliquer une question qui paraissait d'abord très simple. D'après la théorie d'Andrews, en effet, il existe pour tout corps une température critique, au-dessus de laquelle ce corps ne peut exister qu'à

l'état gazeux, quelle que soit la pression. En outre, on peut tirer, de l'étude des courbes qui représentent les expériences de ce physicien, d'autres conclusions intéressantes.

Prenons, par exemple, une masse d'anhydride

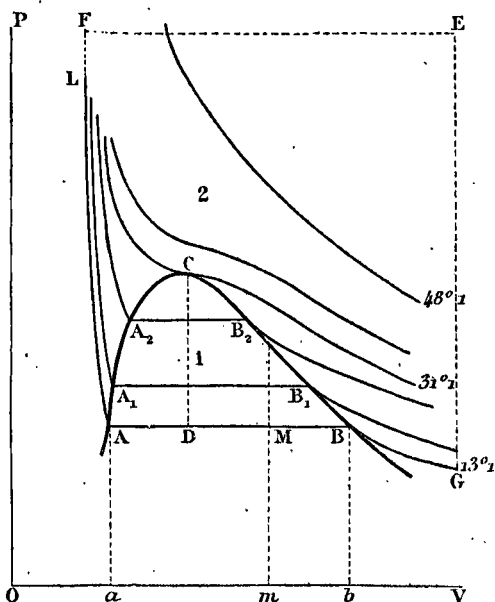


Fig. 29. — Isothermes d'Andrews.

carbonique égale à l'unité, et portons en abscisses les volumes occupés par cette masse, en ordonnées les pressions correspondantes pour une même température. On obtient ainsi (fig. 29) un certain nombre d'isothermes, représentant

les expériences effectuées à diverses températures. Au-dessous de  $31^{\circ},1$ , les courbes présentent une partie rectiligne telle que AB, qui correspond à la liquéfaction, et dont la longueur diminue à mesure que la température s'élève. A  $31^{\circ},1$ , les deux points A et B se confondent au point d'inflexion C, où la tangente est horizontale. Cette inflexion devient ensuite de moins en moins marquée et disparaît complètement vers  $48^{\circ}$ ; la courbe obtenue ressemble alors à celle qui représenterait la loi de Mariotte, mais la diminution de volume est cependant plus rapide.

Le point C, où l'isotherme présente un point d'inflexion à tangente horizontale, est le *point critique* : la température, la pression et le volume correspondant à ce point sont appelés *température, pression et volume critiques* du fluide.

**48. États fluides intermédiaires.** — Si l'on joint par un trait continu les points B, où la liquéfaction commence, et les points A, où elle devient complète, les deux lignes se raccordent en C, en formant une courbe continue, qui présente en ce point une tangente horizontale. Cette courbe divise le plan en deux régions. Dans la partie 1, chaque point correspond à un état où l'anhydride carbonique est en partie liquide et en partie gazeux. Chaque point de la

région extérieure 2 représente; au contraire, un état où toute la masse possède la même forme fluide.

De là résulte une conséquence remarquable. Les extrémités G et L d'une isotherme qui traverse la région 1 correspondent, l'une G à un état où l'acide carbonique est complètement gazeux, l'autre L à un état où il est tout entier liquide. Si l'on suppose que le point figuratif passe de G en L en suivant un chemin tel que GEFL, compris tout entier dans la région 2, le corps passe de la forme parfaitement gazeuse à la forme parfaitement liquide par une série d'états où la masse est, à chaque instant, tout entière sous une même forme fluide. Ces états fluides sont donc intermédiaires entre l'état parfaitement gazeux et l'état parfaitement liquide.

Andrews a vérifié l'existence de ces formes intermédiaires. De l'anhydride carbonique, porté à 50°, est comprimé dans un tube de verre de 1 à 150 atmosphères : le volume du gaz diminue régulièrement sans présenter aucune discontinuité. On refroidit ensuite l'appareil jusqu'à la température ordinaire en maintenant la pression constante : dans ces conditions, on n'observe aucun changement brusque, ni dans le volume, ni dans les propriétés optiques du fluide, qui conserve une apparence homogène. Mais, lorsqu'il est arrivé à la température ordi-

naire, si l'on vient à diminuer la pression, l'ébullition qui se produit montre bien que le tube est rempli de liquide.

Les recherches de plusieurs autres savants ont montré que la forme des isothermes observées par Andrews est générale et s'applique à tous les fluides ; citons, en particulier, les expériences de MM. Ramsay et Sidney Young, qui ont porté sur douze liquides différents et ont embrassé, pour quelques-uns d'entre eux, un intervalle de 325°.

**49. Influence de la proportion de liquide et de vapeur.** — On peut remarquer encore que la position du point figuratif M, sur la partie rectiligne AB, indique la proportion du liquide et de la vapeur contenus dans le mélange. Les volumes spécifiques  $u$  et  $u'$  du liquide et de la vapeur à une certaine température, 13°,<sub>1</sub> par exemple, sont évidemment représentés par  $Oa$  et  $Ob$ . En désignant par  $p$  et  $p'$ , les masses de la partie liquide et de la partie gazeuse lorsque le point figuratif est en M, on a

$$p + p' = 1.$$

Les volumes de ces deux masses sont  $up$  et  $u'p'$ , et l'on a, en appelant V le volume total :

$$up + u'p' = V.$$

On tire de ces équations les valeurs de  $p$  et

de  $p'$  et, en les divisant l'une par l'autre, il vient :

$$\frac{p}{p'} = \frac{u' - V}{V - u} = \frac{mb}{ma} = \frac{MB}{MA}.$$

Cette équation montre que l'aspect du phénomène sera différent suivant la quantité du corps introduite dans le tube. Supposons, en effet, que le tube contienne à froid peu de liquide et beaucoup de vapeur : le point figuratif sera plus près de B que de A, par exemple en M. Si l'on chauffe le mélange dans le tube, c'est-à-dire à volume constant, ce point décrit une droite verticale : la proportion de liquide diminue et, lorsque le point figuratif atteint la courbe ACB, le tube est rempli de vapeur. On verrait de même que, si le tube contient primitivement beaucoup de liquide et peu de vapeur, celle-ci disparaît peu à peu, à mesure qu'on élève la température, et, lorsque le point figuratif se trouve sur la courbe ACB, le tube est plein de liquide.

On doit donc, en général, voir le niveau se déplacer et atteindre l'une ou l'autre des extrémités du tube. Pour qu'il en soit autrement, il faut remplir le tube de manière que le point figuratif se trouve exactement en D, sur la verticale du point critique : dans ce cas, on voit le niveau du liquide disparaître à un certain moment, le contenu de l'appareil devenant absolument homogène ; mais il faut, pour cela, que le

tube contienne un poids du corps rigoureusement déterminé d'après ses dimensions.

**50. Effets des causes perturbatrices.** — En réalité, cette théorie ne s'applique qu'à un cas idéal et les effets observés diffèrent souvent de ce qu'on pouvait prévoir. Ainsi, si l'on n'agite pas fréquemment le tube dans le bain destiné à l'échauffer, on voit en réalité le niveau du liquide se déplacer fort peu, puis se transformer, à une certaine température, en une couche de transition dont l'épaisseur atteint bientôt plusieurs millimètres, et dans laquelle la densité varie manifestement d'une manière continue. Il s'écoule un temps assez long avant que le tube paraisse rempli d'une matière homogène.

Il n'est pas d'ailleurs indispensable, pour observer ces phénomènes, de se servir d'un tube rempli avec une exactitude parfaite; le poids de matière peut varier presque du simple au double sans que les résultats se trouvent sensiblement modifiés.

M. Gouy a montré, il est vrai, qu'en agitant fréquemment un tube de Natterer dans son bain et le retournant plusieurs fois bout pour bout avant toute observation, on se rapproche beaucoup du phénomène théorique : en particulier, on n'observe le niveau jusqu'au point critique que si le poids de matière est contenu entre des limites assez resserrées. Il a montré en outre que,



si ces limites ne sont pas absolument confondues, comme cela devrait être dans l'hypothèse d'Andrews, cette anomalie peut s'expliquer par l'influence de la pesanteur.

**51. Hypothèses diverses.** — Mais, s'il est possible de se rapprocher du cas théorique, il n'en reste pas moins à expliquer les phénomènes décrits plus haut. Plusieurs hypothèses ont été mises en avant. M. Ramsay en Angleterre et Jamin en France ont supposé que le liquide n'est pas complètement vaporisé à la température critique, bien que sa densité absolue soit égale à celle de sa vapeur saturante. D'après Jamin, le liquide devient soluble dans sa vapeur, ce qui expliquerait l'existence d'une zone de transition, et la loi générale de vaporisation ne serait interrompue à aucun moment par un point critique quelconque.

En 1889, MM. Cailletet et Colardeau ont été amenés, par des expériences très ingénieuses, à admettre qu'à la température de disparition du niveau et à plusieurs degrés au-dessus, il existe encore un liquide et une vapeur présentant des densités différentes, mais susceptibles de se dissoudre l'un dans l'autre en toutes proportions. Cette hypothèse est inadmissible : M. Villard a montré que les expériences de ces physiciens, convenablement interprétées, sont d'accord avec la théorie d'Andrews.

D'un autre côté, M. Zambiasi et M. Battelli, en 1892 et 1893, en opérant avec l'éther, ont trouvé qu'il n'y a qu'une seule densité au point critique, mais ils ont admis que la vaporisation continue aux températures plus élevées, suivant l'hypothèse de Jamin.

**52. Recherches de M. Villard.** — M. Villard a étudié d'abord la densité au point critique en se servant de gaz très purs (anhydride carbonique et protoxyde d'azote); il a employé un tube en O, comme MM. Cailletet et Colardeau, et un tube en U renversé, avec courbure capillaire, comme M. Battelli. Dans tous les cas, il a constaté l'existence d'une densité unique. Le résultat obtenu par MM. Cailletet et Colardeau (existence de deux densités différentes au-dessus du point critique) s'explique donc par la présence d'une petite quantité d'impuretés.

En effet, lorsqu'on liquéfie un gaz contenant quelques millièmes d'air en volume, on obtient un liquide renfermant au moins son volume d'air dissous, c'est-à-dire 40 fois plus que n'en contient l'eau ordinaire.

Si l'on vient à chauffer un tube de Natterer contenant un liquide aussi impur, l'air, chassé par l'ébullition, se répartira inégalement dans le tube. Au-dessus du point critique, même si la température est uniforme dans tout l'appareil, le contenu ne sera pas homogène : de là,

des inégalités notables de condensation par refroidissement, si l'on n'a pas attendu que le mélange soit devenu uniforme par diffusion.

La présence d'une petite quantité d'eau peut amener aussi des perturbations. Mais l'expérience montre que ces causes d'erreur ne sont pas les plus importantes.

Les irrégularités sont dues surtout à l'inégale température des diverses parties de l'appareil, ainsi que l'a montré M. Villard en 1897, à l'aide d'un tube de Natterer muni de deux thermomètres, un à chaque extrémité. Ces irrégularités de température, qui se produisent nécessairement, à moins qu'on n'agite fréquemment le tube pendant son échauffement, sont dues aux causes suivantes :

1° La masse du liquide à échauffer est, à volume égal, beaucoup plus grande que celle de la vapeur ;

2° La vaporisation est, pour le liquide, une cause de refroidissement ;

3° La chaleur spécifique du liquide croît avec la température, dépasse celle de l'eau au voisinage du point critique et devient infinie en ce point.

Il suffit d'ailleurs d'observer les génératrices du tube pendant l'échauffement pour constater que la température est sensiblement uniforme, d'une part, dans la masse liquide, d'autre part,

dans la vapeur, tandis que, dans le voisinage du niveau, elle varie, au contraire, rapidement avec la hauteur.

On constate de plus, après la disparition du ménisque, que la température n'est pas encore devenue uniforme et qu'elle varie très rapidement dans la région même où se trouvait précédemment la surface de séparation. Ce n'est qu'au bout d'un temps extrêmement long que l'uniformité de température peut être atteinte.

Ces inégalités de température expliquent que l'on puisse observer le point critique avec des tubes très diversement remplis, contrairement à ce qu'indiquent les courbes d'Andrews. En effet, si l'on suppose que le tube, de volume  $V$ , soit tout entier à la température critique, le liquide et la vapeur doivent avoir la même densité absolue  $D$ , et la masse du corps doit être exactement  $VD$ . Si, au contraire, les deux fluides sont à des températures inégales, ils ont des densités différentes  $d$  et  $d'$ , et la masse totale,  $vd + v'd'$ , peut présenter un grand nombre de valeurs, suivant le rapport des volumes  $v$  et  $v'$ .

Il résulte encore de l'inégalité des températures que le déplacement du niveau pendant l'échauffement doit être faible. Si la densité moyenne est inférieure à la densité critique, la vapeur occupe plus de la moitié du tube : comme elle se surchauffe, et demeure constamment

moins dense que si elle était saturée à la température du niveau, le liquide fournit beaucoup moins de vapeur que si la saturation était réalisée, et la dilatation compense en grande partie les effets de la vaporisation. Si la densité moyenne surpasse la densité critique, le niveau doit s'élever par suite de la dilatation et de la condensation des vapeurs ; mais, la vapeur étant surchauffée, la condensation ne se produit pas et l'une des causes de l'élévation du niveau est supprimée.

La formation des stries, au voisinage du point de disparition du niveau, s'explique facilement aussi par ce fait que de très petites différences de température amènent de notables variations de densité. Il n'y a pas lieu de supposer ces stries produites par du liquide devenu miscible avec sa vapeur, car on en obtient de semblables, quoique moins visibles, avec de l'air rendu suffisamment dense et réfringent par compression à 300 atmosphères et dont la température n'est pas uniforme.

Il est évident que, si l'on agite fréquemment le tube pendant son échauffement, les inégalités de température disparaîtront presque complètement et, avec elles, les phénomènes qui en dépendent. Il en est de même lorsqu'on atteint le point critique par refroidissement.

Les anomalies observées dans les tubes de Nat-

terer sont donc dues principalement à un défaut d'uniformité de la température ; la pesanteur produit aussi des effets analogues, mais beaucoup plus faibles. Ces causes d'erreur expliquent suffisamment les phénomènes observés sans qu'il soit nécessaire de recourir à une hypothèse nouvelle et l'explication d'Andrews est parfaitement suffisante.

---

## CHAPITRE VIII

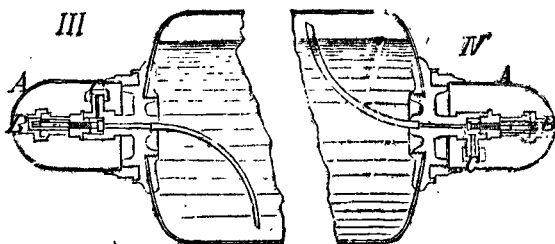
---

### APPLICATIONS DES GAZ LIQUÉFIÉS

**53. Applications des gaz non permanents.** — Les gaz non permanents sont les seuls qui aient été utilisés jusqu'à ce jour, soit dans les laboratoires, soit dans l'industrie; si l'on excepte les machines frigorifiques, dont nous parlons plus loin, les applications industrielles sont encore peu nombreuses. Aussi ne trouve-t-on dans le commerce qu'un petit nombre de gaz, enfermés dans des tubes suffisamment résistants.

Le *chlorure de méthyle*, extrait par distillation des vinasses de betteraves (procédé Vincent), est employé comme réfrigérant (machine Vincent) et comme anesthésique : il sert aussi à extraire les parfums des plantes odoriférantes et à transformer le violet de Paris en vert lumière. Le chlorure de méthyle se débite dans de petits cylindres en bronze portant à la partie supérieure un robinet à mollette, un ajutage et une vis pour laisser échapper l'air pendant le remplissage.

L'*anhydride sulfureux*, préparé par l'action du soufre sur l'acide sulfurique (procédé Melsens), est employé par M. Pictet pour la fabrication de la glace. Il est souvent remplacé par le mélange liquéfié d'anhydrides sulfureux et carbonique obtenu par le charbon de bois et l'acide sulfurique. L'acide sulfureux liquide est vendu dans des siphons à eau de Seltz ou dans des bonbonnes en cuivre rouge (*fig. 30*), munies d'un tube re-



*Fig. 30.* — Bonbonne à acide sulfureux.

courbé qui permet d'extraire à volonté le gaz ou le liquide, suivant la position du récipient. Il est employé dans les laboratoires et sert en outre de réfrigérant et de désinfectant,

Le *chloré* liquide est dû à l'électrolyse d'une solution de chlorure de magnésium et de chlorure alcalin : il est surtout employé dans les laboratoires.

L'*anhydride carbonique* peut être produit par plusieurs procédés ; on se sert quelquefois d'un appareil continu semblable à ceux des labora-



loires ; on peut utiliser aussi le gaz qui se dégage des fours à chaux ou qui résulte de la fermentation alcoolique. A l'École de brasserie de Munich, on emploie des cuves fermées hermétiquement : des tuyaux conduisent l'acide carbonique dans un gazomètre ; une pompe l'aspire à travers une colonne desséchante de chlorure de calcium et le refoule dans un laveur à acide sulfurique concentré suivi d'un serpentín entouré d'eau froide. Un autre compresseur reprend ce gaz, le fait passer dans un filtre en coton et l'envoie se liquéfier, sous une pression de 70 atmosphères, dans des bouteilles en fer forgé plongées dans l'eau froide. On obtient 1<sup>litre</sup>,5 de liquide par hectolitre de bière.

L'acide carbonique liquide est vendu en cylindres contenant 2, 4 ou 8 kilogrammes de liquide ; ces récipients sont munis d'un robinet pointeau, auquel on peut adapter un détenteur. Ce corps est employé notamment pour la fabrication des boissons gazeuses et pour exercer dans les tonneaux de bière une pression qui fait monter le liquide de la cave à l'étage où on doit le débiter ; il est encore utilisé dans les machines réfrigérantes de Windhausen.

Signalons encore les tentatives faites pour appliquer à l'éclairage l'acétylène liquide, préparé par la réaction de l'eau sur le carbure de calcium. MM. Dickerson et Suckert, M. Pictet ont imaginé

des appareils spécialement disposés pour la fabrication de ce gaz liquéfié. Malheureusement ce liquide ne peut pas actuellement être manipulé sans danger.

**54. Récipients pour gaz liquéfiés.** — Les récipients destinés à contenir les gaz liquéfiés sont exposés à se rompre sous l'influence de causes diverses, dues au liquide lui-même ou au métal.

Parmi les premières, la plus importante est la grande dilatabilité du liquide ; par suite de cette propriété, le récipient peut, si la température vient à s'élever, se trouver complètement rempli de liquide, qui exerce sur les parois une pression anormale.

Dans les cylindres à chlorure de méthyle, on évite ce danger au moyen d'un tube arrivant exactement au niveau qu'on ne veut pas dépasser ; ce tube reste ouvert pendant le remplissage et laisse échapper l'excès du liquide.

Les tubes à acide carbonique liquide de M. Hall sont munis d'un disque de cuivre mince fermant une ouverture placée dans la paroi et surmonté d'une soupape ordinaire. Le disque se rompt lorsque la pression atteint 120 atmosphères, et la soupape empêche ensuite le gaz de se perdre trop vite,

Les récipients à acétylène liquide ne doivent pas laisser échapper le gaz trop rapidement, afin

de ne pas le comprimer trop brusquement dans le détenteur ou dans la canalisation, ce qui pourrait amener une explosion. Diverses disposi-

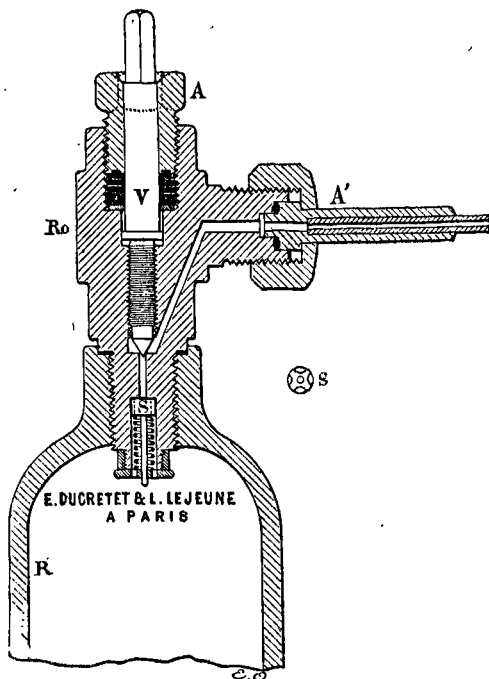


Fig. 31. — Robinet à acétylène Dueret.

tions ont été imaginées dans ce but. La *fig. 31* montre celle du réservoir de M. Ducretet : le robinet s'ouvre par la manœuvre de la vis V ; mais à l'intérieur se trouve une soupape S, appuyée sur son siège par un ressort, et percée de

trous, comme on le voit sur le petit dessin séparé. Lorsqu'on remplit le récipient, le ressort fléchit sous la pression et la soupape laisse entrer le gaz ; mais, à la sortie, lors même qu'on soulève

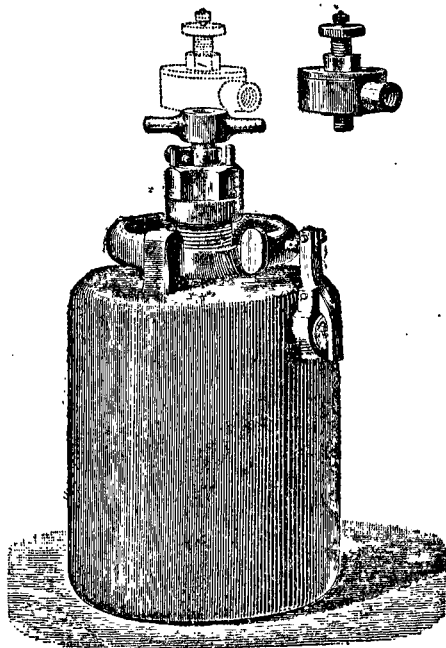


Fig. 32. — Récipient de sûreté de M. Fournier.

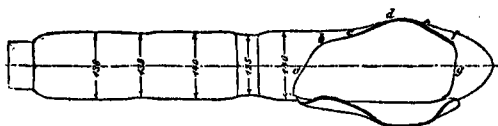
rapidement la vis V, le gaz ne peut s'échapper que par les ouvertures de la soupape et par conséquent avec une vitesse limitée.

On a essayé aussi de munir les récipients pour gaz liquéfiés de soupapes d'échappement sembla-

bles à celles des machines à vapeur ; mais il est difficile, à cause de la grande pression, d'obtenir une étanchéité suffisante. Ce défaut est évité dans le récipient de sûreté de M. Fournier (*fig. 32*), dont la soupape, s'ouvrant vers l'intérieur, est maintenue par la pression même du gaz ; mais l'appareil communique avec un tube d'acier recourbé, analogue aux tubes des manomètres métalliques, et dont l'autre extrémité, fermée et libre, vient, lorsque la pression dépasse une certaine limite, ouvrir la soupape de sûreté. On évite donc ainsi les dangers dus à l'excès de pression. En outre, en maintenant, avec le doigt, la soupape ouverte pendant le remplissage, on chasse l'air rapidement :

Les récipients destinés aux gaz liquéfiés sont encore exposés aux causes de rupture résultant d'une mauvaise fabrication. Ces causes ont été étudiées avec soin par M. Bach à propos d'explosions récentes de tubes à acide carbonique. Deux accidents, arrivés coup sur coup à la fabrique d'acide carbonique d'Eyach (Wurtemberg), se sont produits parce que les bouteilles, en acier fondu, n'avaient pas été recuites : le métal (acier Siemens-Martin), de bonne qualité et de résistance convenable, avait perdu par la fabrication une grande partie de sa ténacité, qu'il aurait fallu lui rendre par le recuit. La *fig. 33* montre l'aspect d'une de ces bouteilles : au milieu se voit

un étranglement dû à une frette de fil destinée, d'après le constructeur, à augmenter la résistance à la rupture. Le métal avait été porté au rouge pendant la fabrication ; cette méthode est



Épaisseurs  $\frac{a}{3,2}$   $\frac{b}{3,2}$   $\frac{c}{4,2}$   $\frac{d}{3,2}$   $\frac{e}{2,2}$   $\frac{f}{3,2}$   $\frac{g}{3,2}$  mm

Fig. 33.

Bouteille d'acide carbonique rompue par défaut de recuit.

maintenant abandonnée. La surface extérieure présentait aussi des corrosions notables. La *fig. 33* donne les diamètres et, au-dessous, les épaisseurs relevées sur sept points de la ligne de rupture.

Dans les tubes fabriqués par soudure, une soudure imparfaite peut créer une ligne de moindre résistance et amener ainsi la rupture du récipient.

Pour éviter les chances d'explosion, il convient d'exiger une résistance et une ténacité suffisantes, une épaisseur assez grande des parois et un recuit parfait après la fabrication.

Lorsqu'un récipient convenablement recuit vient à éclater pendant une épreuve de pression à l'eau, la ligne de rupture est généralement longitudinale et ne présente que peu ou pas de tendance à prendre une direction transversale. Il n'en est pas de même pour les bouteilles imparfaitement recuites : les fibres longitudinales

ne peuvent supporter l'effort résultant de la déformation des bouteilles et se brisent.

**55. Applications de l'air liquide.** — Les machines Linde semblent appelées à se répandre rapidement et l'on trouve déjà, surtout dans les publications étrangères, de nombreuses recherches sur les propriétés des corps aux températures très basses que peut donner l'air liquide. Les résultats obtenus sont parfois tout à fait nouveaux et notablement différents de ceux que pouvaient faire prévoir les faits observés à des températures plus hautes.

Ainsi, MM. Fleming et Dewar ont vu que, pour la glace, la glycérine et tous les corps organiques qui présentent, à la température ordinaire, une constante diélectrique énorme, ce coefficient diminue avec la température et n'a plus, au point d'ébullition de l'air liquide, qu'une valeur normale comprise entre 2 et 3. Pour la glace pure, on a les nombres suivants :

Température	Constante diélectrique
— 10°,2	67,8
— 63°,8	46,8
— 114°,0	9,60
— 175°,0	2,43
— 206°,0	2,43

L'addition de divers sels à l'eau congelée mo

diffie cette constante dans des proportions très variables. De  $-40$  à  $-200^{\circ}$ , la constante de la glycérine s'abaisse de 60 à 3,21.

La conductibilité des électrolytes diminue beaucoup avec la température et serait probablement nulle au zéro absolu : à cette température, la constante diélectrique, à ce qu'il semble, s'écarterait peu du carré de l'indice de réfraction ; en même temps, la résistivité électrique tendrait à devenir infinie.

D'après une remarque de Clausius, la résistance des métaux purs devrait, au contraire, s'annuler au voisinage du zéro absolu. Des expériences récentes de M. Trowbridge et de M. U. Behn semblent indiquer qu'il en serait de même pour la chaleur spécifique de certains métaux. M. Behn a observé, en effet, que cette grandeur, mesurée entre  $+100$  et  $-182^{\circ}$ , décroît très rapidement aux basses températures, de sorte que la courbe figurative semble passer par une valeur nulle au zéro absolu. Peut-être en sera-t-il encore de même pour d'autres propriétés.

L'air liquide a permis encore de constater la disparition des affinités chimiques aux basses températures : certaines substances phosphorescentes perdent cette propriété, tandis que d'autres corps, comme la paraffine, l'acquièrent dans ces conditions.



M. Dewar a montré, en 1895, l'affaiblissement de la sensibilité des préparations photographiques et la suspension de la phosphorescence aux basses températures fournies par l'air liquide. MM. A. et L. Lumière ont vérifié récemment que ce dernier phénomène se produit à une température d'autant plus basse que la phosphorescence initiale est plus intense, quelle que soit la cause de cette intensité primitive.

MM. Ramsay et Travers, ayant soumis à la distillation fractionnée 800 centimètres cubes d'air liquide, et retiré l'oxygène, l'azote et l'argon, obtinrent un résidu de 10 centimètres cubes, dont le spectre d'absorption présenta des raies inconnues : ils constatèrent ainsi la présence d'un nouveau corps simple, appelé *krypton*.

En juin 1898, les mêmes savants, en liquéfiant l'argon, obtinrent sur les parois du tube une grande quantité de solide ; en évaporant ce solide, ils découvrirent deux nouveaux gaz, caractérisés par leur spectre, le *néon* et le *métargon*, dont la densité est voisine de celle de l'argon.

L'air liquide peut être obtenu aujourd'hui à un prix assez bas pour qu'on puisse l'employer à quelques usages industriels, tels que la fabrication des explosifs et l'extraction de l'oxygène.

Si l'on mélange de l'air liquide, ayant perdu par vaporisation une grande partie de son azote, avec du charbon de bois pulvérisé, et qu'on

ajoute au mélange un tiers de son poids de coton, ou forme une sorte d'éponge, qui peut remplacer la dynamite, mais qui perd ses propriétés au bout de 15 minutes. On est donc obligé de préparer cet explosif sur place, mais on est à l'abri des explosions tardives, des vols de matière, etc. La préparation de 1 kilogramme de cette substance n'exige, d'après M. Linde, que la dépense de 4 à 5 chevaux-heure. Ce procédé, qui a été essayé dans une mine de charbon de Penzberg, près de Munich, va être appliqué au percement du tunnel du Simplon, entre Brig et Domo d'Ossola : on a déjà installé pour cet usage deux machines Linde produisant 6 à 7 litres d'air liquide par heure.

**56. Extraction de l'oxygène de l'air.** — Les expériences de M. Linde l'ont conduit à une application industrielle d'un autre genre, la préparation de l'oxygène. Quand on liquéfie l'air atmosphérique, l'azote et l'oxygène passent simultanément à l'état liquide, quoique le point d'ébullition du premier gaz soit sensiblement plus bas que celui du second ; mais, pendant l'évaporation du liquide, l'azote, plus volatil, se dégage le premier, et le liquide s'enrichit en oxygène. M. Linde a imaginé un appareil destiné à préparer ainsi l'oxygène. L'air sous pression est distribué à deux appareils à contre-courant N et O (*fig.* 34), descend par les tubes intérieurs ;

se rassemble en *b*, traverse encore un serpentin placé dans le collecteur et arrive enfin dans ce récipient par un robinet de détente  $r_1$ . Là, il se liquéfie en partie, tandis que le reste, formé surtout d'azote, s'échappe en *n*, après avoir traversé l'espace annulaire du serpentin N. Le liquide, réchauffé par le serpentin qu'il entoure, s'évapore partiellement et perd ainsi, par *n*, la plus grande partie de l'azote qu'il contenait encore. Le reste, qui est formé surtout d'oxygène, sort de l'appareil en *o*, après avoir passé dans l'espace annulaire de O, et enlève à l'air comprimé, qui arrive en sens inverse, la chaleur qui

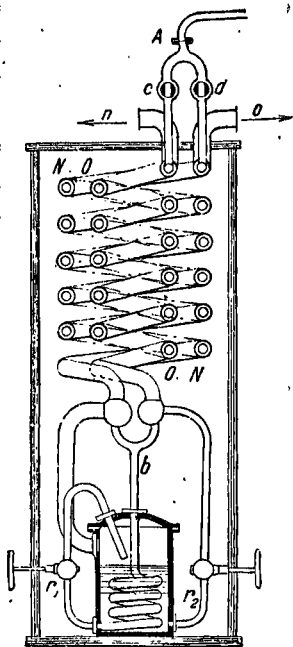


Fig. 34. — Machine Linde pour l'extraction de l'oxygène de l'air.

lui est nécessaire pour repasser à l'état gazeux et pour équilibrer sa température. Le robinet  $r_2$  permet de régler la sortie du liquide de façon à pouvoir faire varier à volonté son niveau dans le collecteur, et, par

conséquent la surface active du serpentín, suivant la quantité de chaleur nécessaire pour assurer à l'oxygène un certain degré de pureté. Deux robinets *cd* règlent également la division de l'air comprimé, à l'entrée de l'appareil, de manière que la température des deux gaz à la sortie soit égale, et inférieure de quelques degrés seulement à la température initiale de l'air. De cette façon, l'oxygène et l'azote ne quittent l'appareil qu'après lui avoir repris toute la chaleur qu'ils avaient cédée en se refroidissant et se liquéfiant, et la machine n'a à produire que le froid nécessaire pour compenser les pertes dues à l'imperfection des échangeurs et au rayonnement. Les essais ont démontré qu'on peut obtenir ainsi, par cheval-heure, 1 mètre cube d'oxygène à la pression atmosphérique et à la température ambiante.

En estimant le cheval-heure à 0<sup>r</sup>,025, avec un moteur à gaz pauvre, le prix actuel du mètre cube d'oxygène serait donc de 2,5 centimes ; mais il doit descendre bien au-dessous de cette valeur.

M. Dewar a, dit-on, imaginé un appareil analogue.

Il va sans dire que la même méthode peut s'appliquer à la séparation d'autres mélanges gazeux, par exemple à l'extraction de l'hydrogène contenu dans le gaz d'éclairage.

Le gaz très comburant obtenu avec l'appareil précédent est, paraît-il, utilisé par M. Borchers pour fabriquer le carbure de calcium en chauffant directement le mélange de chaux et de charbon, sans faire intervenir l'énergie électrique. Le procédé est à l'essai à l'usine de Neheim, près d'Aix-la-Chapelle, où l'on emploie une machine produisant 50 mètres cubes d'oxygène pur par jour.

On essaie aussi l'emploi de l'air riche en oxygène dans la fabrication de l'acier (procédé Siemens-Martin); en remplaçant l'air par un gaz plus riche en oxygène, on obtient une température plus élevée et des produits plus purs, notamment pour les plaques de blindage.

L'oxygène extrait de l'air liquide pourra peut-être s'appliquer encore à la navigation sous-marine, aux scaphandres, au vieillissement des eaux-de-vie et à la purification du chloroforme. On a proposé d'employer aussi ce gaz pour remplacer l'acide nitrique dans les chambres de plomb et l'on a tenté, mais sans succès jusqu'ici, de l'utiliser pour la fabrication du chloré par le procédé Deacon.

### 57. Applications de l'hydrogène liquide.

— M. Dewar a indiqué aussi une intéressante application de l'hydrogène liquide. « Les températures absolues d'ébullition de l'hydrogène, de l'oxygène et du chlore sous la pression atmo-

sphérique sont respectivement à 35, 90 et 240 degrés absolus ; en d'autres termes, l'oxygène bout à une température 2,5 fois plus élevée que l'hydrogène. On en conclut que l'hydrogène liquide constitue, pour l'air, un agent réfrigérant du même ordre que ce dernier pour le chlore. Or, à la température de l'oxygène bouillant, le chlore est un solide dur, à 80° au-dessous de sa température de fusion, et possède une pression de vapeur extrêmement faible. Lorsque l'hydrogène liquide congèle l'air contenu dans un tube scellé, on peut prévoir qu'il ne restera plus, dans le tube, de pression d'air appréciable. »

En appliquant, en effet, par extrapolation, les formules de Gibbs à la température d'ébullition de l'hydrogène, on trouve, pour l'azote, une tension de vapeur d'environ 0<sup>mm</sup>,001 de mercure et, pour l'oxygène, une force élastique vingt fois plus faible ; encore ces valeurs doivent-elles être trop fortes, puisqu'on suppose que l'état liquide se conserve.

L'expérience a vérifié ces prévisions. Un tube (*fig.* 35) rempli d'air sous la pression atmosphérique est plongé, par son extrémité inférieure, dans un vase à double paroi vide contenant de l'hydrogène liquide ; ce vase est entouré lui-même d'un second récipient analogue plein d'air liquéfié. L'air du tube se rassemble bientôt, à la partie inférieure C, en gouttelettes qui ne

tardent pas à se congeler, et l'on peut séparer, en la fermant au chalumeau en D, la partie supérieure, où règne le vide de Crookes. Si l'on a soin de préparer le tube de manière à enlever les gaz condensés sur les parois, on obtient, après l'avoir rempli d'air sec, un vide si complet que l'étincelle électrique refuse de le traverser.

L'hydrogène liquide étant encore très coûteux, on pourrait peut-être, au moins provisoirement, obtenir un vide suffisant pour la plupart des applications en remplissant d'abord les tubes d'un gaz plus facile à condenser (acide sulfureux ou carbonique), qu'on ferait congeler dans l'air liquide.

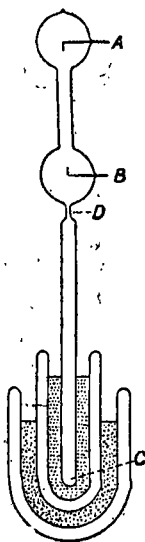


Fig. 35. — Raréfaction de l'air par l'hydrogène liquide.

## CHAPITRE IX

### MACHINES FRIGORIFIQUES

**58. Production du froid.** — La production des basses températures a constitué jusqu'ici l'application la plus importante des gaz liquéfiés. On peut employer dans ce but, soit la glace ou les mélanges réfrigérants, soit les machines frigorifiques. Les premiers agents servent surtout à refroidir de petits objets ; dans l'industrie, on utilise plutôt les machines, qui peuvent être fondées sur la détente d'un gaz comprimé ou produire le froid par l'évaporation d'un gaz liquéfié. Ces dernières, qui rentrent seules dans notre programme, peuvent se diviser en *machines à compression* et *machines à affinité*, suivant que les vapeurs sont ramenées à l'état liquide par compression ou enlevées par dissolution.

**59. Machines à compression.** — Ces machines utilisent le froid produit par l'évaporation d'un liquide très volatil, dont les vapeurs sont ensuite condensées dans un réfrigérant ; elles n'em-



ploient jamais qu'une masse limitée de liquide, qui accomplit dans l'appareil un cycle fermé. Le liquide volatil est comprimé dans un condenseur et refroidi par un courant d'eau ; de ce réfrigérant, il passe dans le frigorifère, où il s'évapore rapidement, ses vapeurs étant aspirées par la pompe et renvoyées au condenseur ; le froid produit par cette évaporation rapide est transmis au bain incongelable qui entoure le frigorifère.

Les machines à éther sont les plus anciennes ; elles sont à peu près abandonnées. D'autres appareils utilisent le gaz ammoniac liquéfié. Ce corps est facile à préparer et n'exige pour se liquéfier qu'une pression moyenne ; mais on est obligé d'éviter la présence du cuivre, qu'il attaque en présence de l'air, et il est difficile de chasser complètement ce gaz de l'appareil.

Les principales machines à ammoniac sont celles de Fixary, de Linde et de Lavergne.

*Machines à acide sulfureux.* — L'anhydride sulfureux est facile à liquéfier, son point d'ébullition normal étant à  $- 8^{\circ}$ . Il a l'avantage d'être lubrifiant, ce qui dispense de graisser le piston de la pompe de compression, mais il n'a qu'une chaleur latente assez faible, 97 calories. Il a aussi l'inconvénient de produire de l'acide sulfurique, s'il y a un peu d'eau dans l'appareil. Son odeur forte et désagréable avertit des fuites, mais les rend fort gênantes.

L'anhydride sulfureux est employé dans l'appareil Raoul Pictet. La pompe A, aspirante et foulante, à double effet, est actionnée par un moteur non représenté (*fig. 36*). Pour éviter l'échauffement produit par la compression, on fait passer un courant d'eau froide, non seulement dans une double enveloppe, qui entoure le corps de pompe, mais aussi dans le piston B et sa tige, qui sont creux. Cette pompe aspire par C les vapeurs provenant du réfrigérant E et les refoule par D dans le condenseur vertical I; de là, l'anhydride liquide retourne par le tuyau P, muni d'un robinet de réglage K, au frigorigère E.

Ce frigorigère est formé de deux collecteurs horizontaux de 0<sup>m</sup>,15 de diamètre et de longueur variable, réunis par une série de tubes en U de 0<sup>m</sup>,04. En marche normale, il est rempli d'acide liquide jusqu'aux deux tiers de la hauteur des cylindres horizontaux. Il est placé dans une cuve F, remplie d'un liquide incongelable (solution concentrée de chlorure de magnésium), que brasse constamment l'hélice G, à axe horizontal. Dans ce bain plongent les moules ou mouleaux H, en métal mince, qui renferment l'eau à congeler.

Le condenseur I est formé de deux cylindres concentriques; le cylindre central est traversé par un faisceau de tubes parallèles. L'anhydride

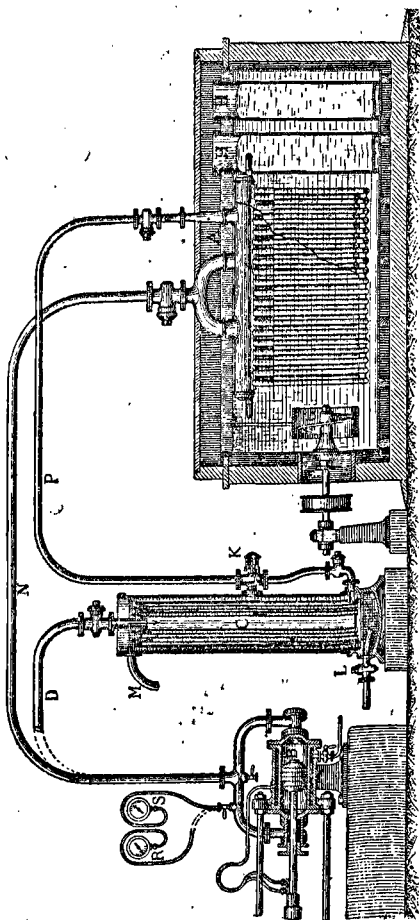


Fig. 36. — Machine Pietet à anhydride sulfureux.

traverse ce cylindre de haut en bas ; un courant d'eau, qui entre par I et sort par M, traverse en sens contraire les tubes et l'enveloppe extérieure.

Deux manomètres R et S servent à contrôler le fonctionnement de la pompe pour l'aspiration et le refoulement. D'après M. Pictet, la glace revient à un centime par kilogramme.

*Machines à acide carbonique.* — L'acide carbonique est le plus énergique des réfrigérants employés. Son point d'ébullition normal est à  $-79^{\circ}$  ; à  $0^{\circ}$ , il faut déjà une pression de 40 atmosphères pour le liquéfier. Il faut donc employer des appareils très résistants et refroidir énergiquement le condenseur. Avec ces fortes pressions, il est difficile d'obtenir des joints étanches, et aucune odeur n'avertit des fuites,

L'appareil Windhausen, construit notamment par MM. Hall, de Dartford, présente les mêmes organes que les machines précédentes. Le corps de pompe, renfermant un piston plein, communique à la base avec un cylindre plein de glycérine. Le mouvement du piston fait varier le niveau de ce liquide, ce qui produit l'aspiration et le refoulement de l'acide carbonique. Le condenseur et le frigorigère sont en forme de serpentins. Des agitateurs à ailettes brassent sans cesse les liquides dans ces deux appareils. Des dispositions particulières évitent les pertes de glycérine.

*Machines à chlorure de méthyle.* — Le chlorure de méthyle bout à  $-23^{\circ}$  et se liquéfie à  $0^{\circ}$  sous une pression de 25 atmosphères environ. Il n'a pas les propriétés toxiques de l'acide sulfureux, mais, comme il est inflammable, il exige des joints parfaitement étanches. Son emploi est devenu beaucoup plus pratique depuis que M. Vincent l'a préparé économiquement.

Dans les laboratoires, on se sert du frigorigère (*fig. 37*), qui se compose d'un vase clos A, dont la double enveloppe E est remplie de matières peu conductrices. La cavité intérieure M reçoit un bain incongelable d'alcool. Pour charger l'appareil, on relie par un caoutchouc solidement fixé l'ajutage B avec le cylindre P, rempli de chlorure de méthyle, on desserre la vis S, pour laisser échapper l'air, on ouvre le robinet B, puis on soulève le cylindre P au-dessus de l'appareil, et on ouvre enfin le robinet b.

Pour se servir du frigorigère, il suffit d'ouvrir plus ou moins largement le robinet B; en reliant ce robinet avec une machine pneumatique, on peut abaisser la température à  $-50^{\circ}$ .

M. Vincent a imaginé aussi une machine industrielle, qui se compose, comme les appareils décrits plus haut, d'une pompe, d'un condenseur, d'un robinet de réglage et d'un frigorigère. La pompe comprend deux cylindres verticaux conjugués, contenant chacun un piston à simple

effet, et plongés dans une boîte où circule un courant d'eau froide. Une couche de glycérine, placée au fond des cylindres, s'oppose aux fuites

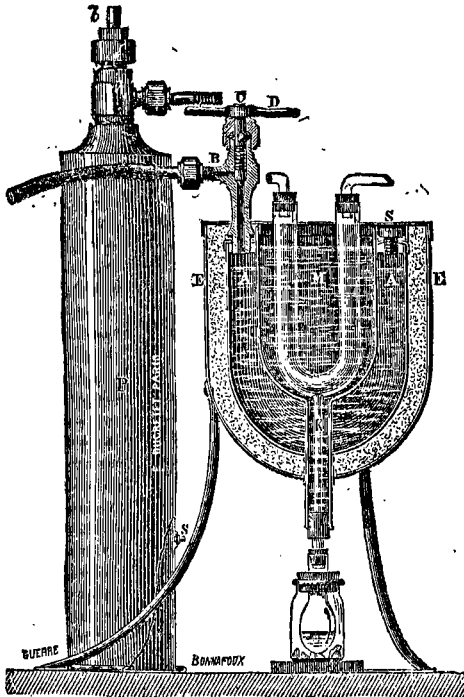


Fig. 37. — Frigorifère Vincent.

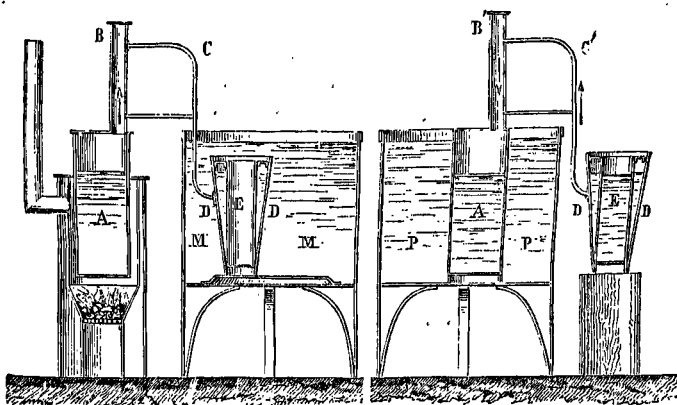
de gaz. Le condenseur est formé de deux serpents concentriques, réunis en surface et communiquant avec un réservoir central qui

reçoit le liquide sous pression. Le frigorifère est également formé d'un double serpentín.

Le chlorure de méthyle est encore employé dans la machine Douane.

**60. Machines à affinité.** — Dans ces machines, les vapeurs émises par le liquide volatil sont absorbées par dissolution.

L'appareil de M. F. Carré (*fig. 38*) peut donner une masse cylindrique de glace. Une solution ammoniacale très concentrée est renfermée dans une chaudière très résistante A, qui com-



*Fig. 38.* — Appareil F. Carré.

munique avec un vase D, formant à l'intérieur une cavité E légèrement conique. Le tout est hermétiquement clos.

Le vase D plongeant dans l'eau froide M, on chauffe la chaudière A ; la solution laisse déga-

ger son gaz, qui va se liquéfier en D par sa propre pression. On plonge alors la chaudière dans l'eau froide P, et l'on met en E le liquide à congeler. Le gaz liquéfié s'évapore rapidement, les vapeurs se dissolvant au fur et à mesure dans l'eau de la chaudière A. Le froid produit par cette évaporation amène la congélation du liquide E.

MM. Rouart frères ont construit sur le même principe des appareils industriels. Le gaz ammoniac est produit dans une chaudière où règne une pression d'environ 10 kilogrammes; il passe d'abord dans un serpentín entouré d'un courant d'eau froide, s'y liquéfie, à cause de la forte pression, et coule dans le frigorigère, formé aussi d'un serpentín placé dans un bain incongelable. L'autre extrémité de ce serpentín communique avec un vase plein d'eau, qui absorbe les vapeurs ammoniacales; de là résulte une aspiration qui détermine l'évaporation, et, par suite, le refroidissement, dans le congélateur. La dissolution ainsi produite est puisée par une pompe qui l'envoie au haut de la chaudière. Dans la moitié supérieure de cette chaudière, qui est verticale, la solution coule sur des plateaux, analogues à ceux des appareils distillatoires; elle devient de plus en plus chaude et perd son gaz, puis se dégage par une tubulure placée vers le haut; arrivée à la partie infé-



rieure, elle retourne au vase où elle doit se recharger de vapeurs ammoniacales, après avoir traversé un échangeur de température où elle se refroidit. La chaleur qu'elle perd dans cet appareil est cédée à la dissolution, qui regagne la chaudière et commence à l'échauffer <sup>(1)</sup>.

**61. Applications des machines frigorifiques.** — L'une des principales applications de ces machines est la fabrication de la glace. On place l'eau dans des mouleaux de forme plate qu'on plonge dans des bacs où circule un liquide incongelable, refroidi par son contact avec le frigorifère d'une machine. Le liquide incongelable est généralement une dissolution d'un sel, chlorure de sodium, de calcium ou de magnésium; cette solution doit être d'autant plus concentrée qu'on veut atteindre une température plus basse.

Si l'on se sert d'eau ordinaire, la glace obtenue est opaque, car l'air dissous dans le liquide reste emprisonné dans la glace et en rompt la continuité. La glace transparente offre un plus bel aspect et est plus recherchée : on l'obtient en débarrassant l'eau du gaz dissous. Ce résul-

---

(1) Pour plus de détails sur ces machines, voir *Les machines frigorifiques* de M. R.-E. MARCHENA. Encyclopédie Scientifique des Aide-Mémoire, Gauthier-Villars et Masson, éditeurs.

tat s'obtient, soit en agitant le liquide mécaniquement pendant la congélation, soit en employant de l'eau distillée : ce dernier procédé, qui a l'avantage de stériliser l'eau à congeler, est de beaucoup le plus répandu.

Les machines frigorifiques sont encore employées pour le refroidissement de l'air. Pour cette application, on peut utiliser le rayonnement direct de parois maintenues à une basse température et placées dans le local à refroidir, ou faire circuler de grandes masses d'air refroidies, en dehors de ce local, dans des appareils spéciaux nommés frigorifères.

Le froid produit par ces méthodes est utilisé dans un grand nombre d'industries. Dans les brasseries, on empêche la température de s'élever dans les caves pendant la fermentation et on modère l'activité des ferments dans les caves de conserve ; on peut ainsi régler à volonté la marche des fermentations. Le refroidissement permet aussi de conserver et de transporter les viandes et diverses substances alimentaires. Il est utilisé également pour la conservation des suifs, le moulage des acides gras, l'extraction de l'acide oléique et de la paraffine, la concentration des liqueurs alcooliques et des extraits, la concentration des jus sucrés, la solidification rapide du chocolat et celle des enveloppes de gutta-percha des câbles sous-marins.

## CONCLUSIONS

---

On voit, par ce qui précède, que l'étude de la liquéfaction peut être divisée en trois phases successives : la première contient les expériences de Faraday et des autres physiciens qui amenèrent à l'état liquide tous les gaz, sauf les six auxquels on donna le nom de gaz permanents ; ces derniers furent transformés, dans la seconde phase, en brouillards instables par M. Cailletet et par M. Pictet, et obtenus sous forme de liquides stables dans la dernière. Aujourd'hui, tous les gaz connus ont été condensés en liquides susceptibles d'être manipulés à leur point d'ébullition, sous la pression atmosphérique, grâce aux appareils décrits plus haut. La question semble donc complètement résolue au point de vue scientifique, et, à ce point de vue spécial, nous pouvons constater, avec M. Dewar, que les résultats sont pleinement satisfaisants : « Faraday liquéfia le chlore en 1823 ; soixante ans après, Wroblewski et Olszewski produisirent l'air liquide, et maintenant, après un intervalle de quinze ans, les gaz dits *permanents*, tels que l'hydrogène et l'hélium, se montrent à l'état de liquides statiques. Lorsque l'on considère que la distance qui sépare la liquéfaction de l'air de

celle de l'hydrogène est relativement aussi grande, au sens thermodynamique, que celle qui existe entre la liquéfaction du chlore et celle de l'air, le fait que le premier résultat a été obtenu en quatre fois moins de temps que le second prouve l'accroissement considérable de la rapidité du progrès scientifique dans notre temps. »

D'ailleurs, si la question est épuisée au point de vue de la liquéfaction même des gaz, les nouvelles méthodes employées pour liquéfier l'air permettront d'entreprendre, dans les laboratoires, un grand nombre de recherches nouvelles avec l'aide des basses températures qu'on pourra produire facilement et ouvriront un champ entièrement nouveau aux recherches scientifiques, car, ainsi que le fait observer M. Dewar, « nul ne peut prédire les propriétés de la matière au voisinage du zéro absolu. »

Les résultats déjà obtenus par M. Dewar présentent le plus haut intérêt. Bien que ces faits fussent parfois susceptibles d'être prévus, il y a, comme le fait remarquer M. Ch.-Ed. Guillaume, quelque chose de vraiment émouvant dans la description de ces phénomènes quotidiens transportés aux extrêmes limites des froids connus.

« Les phénomènes que l'on observe maintenant sont de ceux qui prendraient naissance sans aucun artifice à la surface d'un corps céleste si-

tué à une grande distance de toute étoile fixe, et ayant lui-même perdu toute chaleur propre. Dans les faibles fluctuations de la température qui se produisent encore sur la planète Neptune, aux confins du système solaire, là où le soleil n'apparaît plus que comme un sou vu à cent mètres de distance, l'air doit ainsi se liquéfier par instants, puis fondre et revenir à l'état gazeux, produisant la gelée blanche, la rosée, le brouillard. »

Au point de vue industriel, la question est beaucoup moins avancée qu'au point de vue scientifique, mais elle entre dans une phase toute nouvelle. Tandis qu'on n'a pu utiliser jusqu'ici que les gaz liquéfiables par la compression seule, la possibilité d'amener à l'état de liquides statiques les gaz permanents permettra de produire avec facilité des froids extrêmement intenses.

L'ébullition tranquille de l'hydrogène liquide a déjà fourni les températures les plus basses qu'on ait pu maintenir pendant quelques instants. En faisant le vide sur ce liquide, on se rapprochera encore du zéro absolu. En produisant cette ébullition dans le vide, on pourra descendre encore plus bas, puis on rencontrera, comme avec les gaz déjà employés, une limite imposée par les propriétés thermodynamiques de ce corps. Pour produire un froid encore plus intense, il faudrait recourir à un corps plus vo-

latil. L'hélium satisfait à cette condition ; aussi M. Olszewski, en comprimant à 140 atmosphères une certaine quantité de ce gaz préalablement refroidi dans l'azote solide, et le détendant brusquement jusqu'à la pression atmosphérique, obtint une température qu'il évalua à  $-265^{\circ}$  centigrades ou  $8^{\circ}$  absolus. Mais l'hélium est trop rare pour qu'on puisse sans doute l'employer jamais en quantité notable. Il semble donc que la production du froid sera arrivée à ses dernières limites lorsqu'on aura épuisé tout ce que peut fournir l'ébullition de l'hydrogène dans le vide, à moins qu'on ne vienne à découvrir un procédé de refroidissement complètement nouveau.

Il faut remarquer du reste que, si l'on est arrivé déjà bien près du zéro absolu, il faut se garder de croire que l'espace qui reste à franchir soit insignifiant en présence de l'immense intervalle déjà conquis. Le froid produit par la détente du gaz, pour des conditions initiales données, représente une fraction déterminée de l'intervalle compris entre le zéro absolu et la température du gaz avant la détente. Si l'on pouvait donc opérer indéfiniment sans être arrêté par la liquéfaction du gaz, on ne gagnerait chaque fois que la même fraction de l'intervalle restant. On peut donc se rapprocher du zéro absolu en progression géométrique décroissante, sans arriver jamais à l'atteindre.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- CAGNIARD DE LA TOUR. — *Exposé de quelques résultats obtenus par l'action combinée de la chaleur et de la compression sur certains liquides, tels que l'eau, l'alcool, l'éther sulfurique et l'essence de pétrole rectifiée.* Ann. de chim. et de phys., (2), XXI, 127 et 178; 1822; et XXII, 410; 1823.
- DAVY. — *Sur la condensation du gaz acide muriatique en liquide.* Ann. de chim. et de phys., (2), XXIV, 401; 1823.
- FARADAY. — *Sur la liquéfaction de plusieurs gaz.* Phil. Trans., 160 et 189; 1823. Annals of Phil., new series, V. Ann. de chim. et de phys., (2), XXII, 323; 1823.
- *Sur le chlore fluide et sur la condensation de divers gaz en liquides.* Ann. de chim. et de phys., (2), XXIV, 396 et 403; 1823.
- BUSSY. — *Note sur la liquéfaction de l'acide sulfureux.* Ann. de chim. et de phys., (2), XXVI, 63; 1824.
- FARADAY. — *Sur l'existence d'une limite passé laquelle les corps n'éprouvent plus d'altération.* Ann. de chim. et de phys., (2), XXXV, 188; 1827.
- THILORIER. — *Propriétés de l'acide carbonique liquide.* Ann. de chim. et de phys. (2), LX, 427.
- *Solidification de l'acide carbonique.* Ibid., 432; 1835.
- AIMÉ. — *Condensation des gaz par la pression.* Ann. de chim. et de phys., (3), XIII, 120; 1843.

- FARADAY. — *Recherches sur la liquéfaction et la solidification des corps dont l'état habituel est l'état gazeux.* Trans. phil., X, 155; 1845. Ann. de chim. et de phys., (3), XV, 257; 1845.
- NATTERER. — *Sur la liquéfaction des gaz.* Liebig Ann., LIV, 254; 1845. Pogg. Ann., XCIV. C. R. de l'Ac. des Sc., XIX, 1111; 1853.
- BERTHELOT. — *Sur un procédé simple et sans danger pour démontrer la liquéfaction des gaz et celle de l'acide carbonique en particulier.* Ann. de chim. et de phys., (3), XXX, 237; 1850.
- DRION. — *Recherches sur la dilatabilité des liquides volatils.* Ann. de chim. et de phys., (3), LVI, 5; 1859.
- ANDRÉEF. — *Recherches sur le poids spécifique et la dilatation par la chaleur de quelques gaz condensés.* Ann. der Chemie und Pharmacie. Ann. de chim. et de phys., (3), LVI, 317; 1859.
- DRION et LOIR. — *Sur la liquéfaction des gaz.* C. R. de l'Ac. des Sc., L, 1038; 1860.
- TH. ANDREWS. — *Sur la continuité de l'état gazeux et liquide de la matière.* Commun. à la Soc. royale de Londres, le 14 juin 1869. Phil. Trans., 11; 1869. Ann. de chim. et de phys., (4), XXI, 208; 1870.
- MELSENS. — *Recherches sur les gaz et les liquides condensés par le charbon poreux.* Mém. Acad. roy. Belg., XXIII; 1873. C. R. de l'Ac. des Sc., LXXVI, 385; et LXXVII, 781; 1873.
- CAILLETET. — *Sur la liquéfaction de l'acétylène.* C. R. de l'Ac. des Sc., LXXXV, 851.
- *Liquéfaction du bioxyde d'azote.* Ibid., 1016.
- *De la condensation de l'oxygène et de l'oxyde de carbone.* Ibid., 1213.
- *Sur la condensation des gaz réputés incoercibles.* Ibid., 1270; 1877.



- R. PICTET. — *Expériences sur la liquéfaction de l'oxygène*. C. R. de l'Ac. des Sc., LXXXV, 1214 et 1220.
- *Lettre à M. Dumas sur la disposition qu'il a adoptée pour liquéfier l'oxygène*. Ibid., 1220 ; 1877.
- CAILLETET. — *Sur la liquéfaction des gaz*. C. R. de l'Ac. des Sc., LXXXVI, 97 ; 1878.
- *Recherches sur la liquéfaction des gaz*. Ann. de chim. et de phys., (5), XV, 132 ; 1878.
- R. PICTET. — *Mémoire sur la liquéfaction de l'oxygène, la liquéfaction et la solidification de l'hydrogène, et sur les théories des changements d'état des corps*. Arch. Sc. phys. et natur. de Genève, LXI, 160. Ann. de chim. et de phys., (5), XIII, 145 ; 1878.
- *Liquéfaction de l'hydrogène*. C. R. de l'Ac. des Sc., LXXXVI, 106 ; 1878.
- BRILLOUIN. — *Liquéfaction des gaz*. Journ. de phys., (1), VII, 45 ; 1878.
- ANSELL. — *Propriétés physiques de l'acétylène liquide*. Proc. Roy. Soc., XXIX, 209 ; 1879.
- *Sur les constantes physiques de l'acide chlorhydrique liquide*. Ibid., XXX, 117 ; 1880.
- OFFRET. — *Note sur la densité de l'oxygène liquéfié*. Ann. de chim. et de phys., (5), XIX, 271 ; 1880.
- HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. — *Sur la liquéfaction de l'ozone et sur sa couleur à l'état gazeux*. C. R. de l'Ac. des Sc., XCI, 522.
- *Sur la liquéfaction de l'ozone en présence de l'acide carbonique et sur sa couleur à l'état liquide*. Ibid., 815 ; 1880.
- CAILLETET et HAUTEFEUILLE. — *Sur les densités de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote liquéfiés en présence d'un liquide sans action chimique sur ces corps simples*. C. R. de l'Ac. des Sc., XCII, 1086 ; 1881.
- HAUTEFEUILLE et CHAPPUIS. — *Sur la liquéfaction de*

- l'ozone.* Journ. de phys., (2), I, 493 ; C. R. de l'Ac. des Sc., XCIV, 1249 ; 1882.
- CAILLETET. — *Sur l'emploi des gaz liquéfiés et en particulier de l'éthylène, pour la production des basses températures.* C. R. de l'Ac. des Sc., XCIV, 1224 ; 1882.
- *Sur la production des températures très basses au moyen d'appareils continus.* C. R. de l'Ac. des Sc., XCVII, 1115 ; 1883.
- JAMIN. — *Sur le point critique des gaz liquéfiables.* C. R. de l'Ac. des Sc., XCVI, 1448 ; Journ. de phys., (2), II, 389 ; 1883.
- *Sur la compressibilité et la liquéfaction des gaz.* C. R. de l'Ac. des Sc., XCVII, 10 ; Journ. de phys., (2), II, 393 ; 1883.
- WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène et de l'azote et sur la solidification du sulfure de carbone et de l'alcool.* C. R. de l'Ac. des Sc., XCVI, 1140 ; 1883.
- CAILLETET. — *Nouvel appareil pour la liquéfaction des gaz. Emploi des gaz liquéfiés pour la production des basses températures.* Ann. de chim. et de phys., (5), XXIX, 153 ; 1883.
- *Sur l'emploi du formène pour l'obtention des très basses températures.* C. R., XCVIII, 1565 ; 1884.
- WROBLEWSKI et OLSZEWSKI. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène, de l'azote et de l'oxyde de carbone.* Ann. der Physik und Chemie, XX, 243 ; Journ. de phys., (2), II, 485 ; 1883 ; Ann. de chim. et de phys., (6), I, 112 ; 1884.
- WROBLEWSKI. — *Sur le poids spécifique de l'oxygène liquide.* Wied. Ann., XX, 80 ; 1883. Journ. de phys., (2), III, 93, Ann. de chim. et de phys., (6), II, 309 ; 1884.
- OLSZEWSKI. — *Mesure de la densité et du coefficient*

- de dilatation de l'oxygène liquide.* C. R. de l'Acad. des Sc. de Vienne, 72 ; 1884 ; Journ. de phys., (2), IV, 184 ; 1885.
- AMAGAT. — *Sur la densité limite et le volume atomique des gaz, et en particulier de l'oxygène et de l'hydrogène.* C. R. de l'Ac. des Sc., C, 633 ; 1885.
- CAILLETET. — *Nouvel appareil pour la préparation de l'acide carbonique solide.* Journ. de phys., (2), IV, 122.
- *Nouveau procédé pour obtenir la liquéfaction de l'oxygène.* Ibid, 293 ; 1885.
- WROBLEWSKI. — *Comment l'air a été liquéfié.* Réponse à l'article de M. J. Jamin. Paris, 1885.
- *Emploi de l'oxygène, de l'azote, de l'oxyde de carbone et de l'air atmosphérique bouillants comme réfrigérants.* C. R. de l'Acad. des Sc. de Vienne, mars 1885. Journ. de phys., (2), IV, 316 ; 1885.
- *Sur les phénomènes que présentent les gaz permanents évaporés dans le vide ; sur la limite de l'emploi des thermomètres à hydrogène et sur la température que l'on obtient par la détente de l'hydrogène liquéfié.* C. R. de l'Acad. des Sciences, C, 969 ; 1885.
- DEWAR. — *Sur la liquéfaction de l'oxygène et le point critique des fluides.* Phil. Magaz., (5), XVIII, 210 ; 1884. Journ. de phys., (2), IV, 321 ; 1885.
- BLEEKRODE. — *Recherches expérimentales sur la réfraction des gaz liquéfiés* (Mém. présenté à la Soc. Roy. de Londres). Journ. de phys., (2), IV, 109 ; 1885.
- WROBLEWSKI. — *Sur la densité de l'air atmosphérique liquide et de ses composants, et sur le volume atomique de l'oxygène et de l'azote.* C. R. de l'Ac. des Sc., CII, 1010 ; 1886.
- CAILLETET et MATHIAS. — *Recherches sur les densités des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées.*

- Journ. de phys., (2), V, 549; C. R. de l'Ac. des Sc., CII, 1202; 1886.
- *Recherches sur la densité de l'acide sulfureux à l'état de liquide et de vapeur saturée.* Journ. de phys., (2), VI, 414; 1887.
- RAMSAY et S. YOUNG. — *Mémoires sur les isothermes de divers liquides.* Trans. Ch. Soc., XLIX, 790; LV, 486; LIX, 125 et 911. Phil. Trans., CLXXVIII, 57, 123 et 313; CLXXX, 57; 1886-1887.
- YOUNG. — *Même sujet.* Phil. Mag., XXXIII, 153; 1892.
- TH. ANDREWS. — *Sur les propriétés de la matière à l'état gazeux et à l'état liquide dans diverses conditions de température et de pression.* Phil. Trans., CLXXVIII, 43; Ann. de chim. et de phys., (6), XIII, 411; 1887; Journ. de phys., (2), VII, 168; 1888.
- DUHEM. — *Sur la liquéfaction de l'acide carbonique en présence de l'air.* Journ. de phys., (2), VII, 158; 1888.
- BLÜMCKE. — *Mesure des poids spécifiques et des tensions de vapeur de quelques mélanges d'acide sulfureux et d'acide carbonique.* Wied. Ann., XXXIV, 10. Journ. de phys., (2), VII, 569; 1888.
- CAILLETET et COLARDEAU. — *Sur l'état de la matière au voisinage du point critique.* C. R. de l'Ac. des Sc., CVIII, 1280. Annales. de chim. et de phys., (6), XVIII, 269. Bull. Soc. de phys.; Journ. de phys., (2), VIII, 389; 1889.
- OLSZEWSKI. — *Mesure du point d'ébullition de l'ozone et du point de congélation de l'éthylène.* Wied. Ann., XXXVII, 337; Journ. de phys., (2), VIII, 588; 1889.
- MATHIAS. — *Sur la chaleur de vaporisation de l'acide carbonique au voisinage du point critique.* C. R. de l'Ac. des Sc., CIX, 470; 1889.
- *Sur la chaleur de vaporisation des gaz liquéfiés.*

- Thèse de doctorat, 1890. Ann. de chim. et de phys., (6), XXI, 69. Journ. de phys. (2), IX, 449; 1890.
- W. THOMSON. — *Evaluation of ratio of the absolute temperature corresponding to 100° C. to the absolute temperature corresponding to 0° C.* Mathematical and physical Papers, III, 176; London, 1890.
- RAVEAU. — *Sur une propriété des tubes de Natterer.* Bull. Soc. de phys., 213; 1891.
- AMAGAT. — *Nouveau réseau d'isothermes de l'acide carbonique.* C. R. de l'Ac. des Sc., CXIII, 446; 1891.
- OLSZEWSKI. — *Température critique de l'hydrogène.* Bull. intern. Acad. Sc. Cracovie; 1891.
- PELLAT. — *De la définition et de la détermination du point critique.* Journ. de phys., (3), I, 225; 1892.
- GUYE. — *Le coefficient critique et le poids moléculaire des corps au point critique.* Ann. de chim. et de phys., (6), XXV, 211; et XXVI, 97; 1892.
- AMAGAT. — *Sur la détermination de la densité des gaz liquéfiés et de leurs vapeurs saturées. Éléments du point critique de l'acide carbonique.* Journ. de phys., (3), I, 288; C. R. de l'Ac. des Sc., CXIV, 1093 et 1322; Bull. Soc. phys., 230; 1892.
- ZAMBIASI. — *Sur le point critique et les phénomènes qui l'accompagnent.* Atti della R. Acc. dei Lincei, I, 423; 1892; et II, 21; 1893. Journ. de phys., (3), II, 274 et 275; 1893.
- GOUY. — *Effets de la pesanteur sur les fluides au point critique.* C. R. de l'Ac. des Sc., CXV, 720; 1892.
- *Sur quelques phénomènes présentés par les tubes de Natterer.* Ibid., CXVI, 1289; 1893.
- A. BATTELLI. — *Sur l'état de la matière dans le point critique.* Ann. de chim. et de phys., (6), XXIX, 400; 1893.
- MATHIAS. — *Sur la densité critique et le théorème des états correspondants.* Ann. Faculté des Sc. de

- Toulouse ; 1892. Bull. Soc. phys., 299 ; 1892. Journ. de phys., (3), II, 5 ; 1893.
- MATHIAS. — *Sur la chaleur spécifique de l'acide sulfureux liquide*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXIX, 404 ; 1894. Journ. de phys., (3), IV, 497 ; 1895.
- P. VILLARD. — *Sur les propriétés des gaz très purs au voisinage du point critique*. Journ. de phys., (3), III, 441. Bull. Soc. phys., 244 ; 1894.
- OLSZEWSKI. — *Détermination des points de fusion et d'ébullition de l'argon*. Bull. intern. Acad. Cracovie, Juin 1894, et Wied. Beiblatter, XV, 29.
- MATHIAS. — *Sur la chaleur spécifique de l'acide sulfureux liquide*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXIX, 404 ; 1894. Journ. de phys., (3), IV, 497 ; 1895.
- *Détermination expérimentale directe de la chaleur spécifique de la vapeur saturée et de la chaleur de vaporisation interne*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXIX, 849 ; 1894. Journ. de phys., (3), IV, 498 ; 1895.
- CHAPPUIS. — *Sur une méthode nouvelle de détermination des températures critiques par l'indice critique*. C. R. de l'Acad. des Sc., CXVIII, 976 ; 1894. Journ. de phys., (3), IV, 496 ; 1895.
- NATANSON. — *Sur la température critique de l'hydrogène*. Bull. de l'Acad. des Sc. de Cracovie, 4 mai 1895. Journ. de phys., (3), IV, 219 ; 1895.
- VILLARD et JARRY. — *Neige carbonique*. Bull. Soc. de phys., 177 ; Journ. de phys., (3), IV, 511 ; 1895.
- GOUY. — *Sur les tubes de Natterer*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXI, 201 ; 1895.
- SOLVAY. — *Sur la production mécanique des températures extrêmes*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXI, 1141 ; 1895.
- OLSZEWSKI. — *Évaluation de la température critique et de la température d'ébullition de l'hydrogène*. Mém. Acad. Sc. Cracovie, XXIII, 387. Phil. Mag.,

- 202, fév. 1895. Wied. Ann., LVI, 133. Journ. de phys., (3), IV, 572 ; 1895.
- RAVEAU. — *L'argon*. Journ. de phys., (3), IV, 101 ; 1895.
- DEWAR. — *Les anomalies dans la liquéfaction de l'azote*. Rev. gén. des Sciences, VI, 107.
- MATHIAS. — *La liquéfaction de l'hydrogène. Détermination de la température critique et de la température d'ébullition normale de l'hydrogène*. Ibid., 617.
- OLSZEWSKI. — *La liquéfaction et la solidification de l'argon*. Ibid., 101 ; 1895.
- LIVEING et DEWAR. — *Sur le spectre d'absorption de l'air liquide*. C. R. de l'Acad. des Sc., CXXI, 162 ; 1895. Journ. de phys., (3), VI, 164 ; 1897.
- DEWAR. — *Liquéfaction de l'air et recherches à basses températures*. Proc. Chem. Soc., n° 158 ; 1896.
- TILDEN. — *L'appareil du Dr Hampson pour la liquéfaction de l'air et des gaz*. Rev. gén. des Sciences, VII, 329 ; 1896.
- P. VILLARD. — *Sur les effets de mirage et les différences de densités qu'on observe dans les tubes de Natterer*. Bull. Soc. de phys., 73 ; 1896.
- G. LAVERGNE. — *Appareil Hampson pour la liquéfaction des gaz*. — Génie civil, XXX, 10 ; 1896-97.
- DEWAR. — *Nouvelles recherches sur l'air liquide*. Roy. Inst. of Great Brit., 27 mars 1896. Journ. de phys., (3), VI, 135 ; 1897.
- FLEMING et DEWAR. — *Sur la constante diélectrique de l'oxygène et de l'air liquides*. Proc. Roy. Soc., LX, 358 ; 1896. Journ. de phys., (3), VI, 142 ; 1897.
- OLSZEWSKI. — *Sur la liquéfaction de l'hélium*. Wied. Ann., LIX, 184 ; 1896. Journ. de phys., (3), VI, 371 ; 1897.
- LEDUC et SACERDOTE. — *Constantes critiques de quelques gaz*. C. R., CXXV, 397 ; 1897.

- P. VILLARD. — *Étude des gaz liquéfiés*, Ann. de chim. et de phys., (7), X, 387 ; 1897.
- HUBOU. — *Causes d'explosion des bouteilles à gaz comprimés ou liquéfiés*. Génie civil, XXX, 263 ; 1897.
- LINDE. — *Machine pour l'obtention des basses températures, pour la liquéfaction des gaz et la séparation méoanique des mélanges gazeux*. Génie civil, XXXI, 35 et 51 ; 1897.
- MOISSAN et DEWAR. — *Sur la liquéfaction du fluor*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXIV, 1202 ; 1897.  
— *Nouvelles expériences sur la liquéfaction du fluor*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXV, 505 ; 1897.  
— *Sur les propriétés du fluor liquide*. Proc. of the Ch. Soc., n° 183 ; 1897. Journ. de phys., (3), VII, 414 ; 1898.
- FOURNIER. — *Sur un récipient de sûreté, destiné à contenir les gaz liquéfiés*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXIV, 353 ; 1897. Journ. de phys., (3), VII, 723 ; 1898.
- DEWAR. — *Liquéfaction de l'air et mise en évidence des impuretés*. Proc. Ch. Soc., n° 183 ; 1897. Journ. de phys., (3), VII, 415 ; 1898.
- FLEMING et DEWAR. — *Constantes diélectriques d'électrolytes congelés, de la glace pure, de la glycérine, de divers corps organiques, d'oxydes métalliques dissous ou en suspension dans de la glace, à la température de l'air liquide et au-dessus*. Proc. Roy. Soc., LXI, 299, 316, 358, 368 ; 1897. Journ. de phys., (3), VIII, 58 ; 1899.
- DEWAR. — *Sur la liquéfaction de l'hydrogène et de l'hélium*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXVI, 1408 ; Ann. de chim. et de phys., (7), XIV, 145 ; Journ. de phys., (3), VII, 389 ; 1898.
- D'ARSONVAL. — *L'air liquide*. C. R. de l'Ac. des Sc.,



- CXXVI, 1683 ; Bull. de la Soc. de phys., 93 ; Journ. de phys., (3), VII, 497 ; 1898.
- J. LEFÈVRE. — *L'air liquide*. Génie civil, XXXIII, 235 ; 1898.
- CH.-E. GUILLAUME. — *L'hydrogène et l'hélium liquéfiés*. La Nature, 26<sup>e</sup> année, II, 106.
- TROOST. — *Température d'ébullition de l'ozone liquide*. La Nature, Ibid., 113.
- CH.-E. GUILLAUME. — *Liquéfaction des gaz et zéro absolu*. La Nature, Ibid., 130.
- CH.-E. GUILLAUME. — *La réfrigération par l'hydrogène liquide ; les propriétés des corps au voisinage du zéro absolu*. Rev. gén. des Sciences, X, 125 ; 1899.
- U. BEHN. — *Sur la chaleur spécifique de quelques métaux aux basses températures*. Wied. Ann., LXVI, 237 ; 1898. Journ. de phys., (3), VIII, 50 ; 1899.
- A. et L. LUMIÈRE. — *Sur les actions de la lumière aux très basses températures*. C. R. de l'Ac. des Sc., CXXVIII, 359.
- *Influence des températures très basses sur la phosphorescence*. Ibid., 549 ; 1899.
- HOSPITALIER. — *Le vide parfait par l'hydrogène liquide*. La Nature, 27<sup>e</sup> année, I, 162 ; 1899.
- DOMMER. — *L'air liquide ; sa préparation industrielle et ses applications*. Rev. scientifique, (4), XI, 385 ; 1899.
- DEWAR. — *Sur le point d'ébullition de l'hydrogène liquide sous pression réduite*. Proc. Chem. Soc., juin 1898. Ann. de chim. et de phys., (7), XVII, 5.
- *Application de l'hydrogène liquide à la production de hauts vides et leur examen spectroscopique*. Ibid., 12 ; 1899.
- W. RAMSAY. — *Les nouveaux gaz de l'air*. Rev. scientifique, (4), XI, 614 ; 1899.
- J. LEFÈVRE. — *Fabrication industrielle de l'air liquide*. Génie civil, XXXV ; 228, 1899.

## TABLE DES MATIÈRES

	Pages
PRÉFACE . . . . .	5
PARTIE THÉORIQUE . . . . .	7
PARTIE PRATIQUE . . . . .	19
CHAP. I <sup>er</sup> . <i>Liquéfaction des gaz non permanents</i> . . . . .	19
CHAP. II. <i>Liquéfaction des gaz permanents</i> . . . . .	31
CHAP. III. <i>Réduction des gaz permanents en liquides statiques</i> . . . . .	42
CHAP. IV. <i>Recherches diverses sur la liquéfaction de quelques gaz</i> . . . . .	63
CHAP. V. <i>Liquéfaction des gaz dans l'industrie</i> . . . . .	71
CHAP. VI. <i>Conservation et propriétés des gaz liquéfiés</i> : . . . . .	89
CHAP. VII. <i>Nouvelles recherches sur le point critique</i> . . . . .	120
CHAP. VIII. <i>Applications des gaz liquéfiés</i> . . . . .	133
CHAP. IX. <i>Machines frigorifiques</i> . . . . .	150
CONCLUSIONS. . . . .	161
BIBLIOGRAPHIE. . . . .	165

T-AMAND (CHER); — IMPRIMERIE BUSSIÈRE FRÈRES

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

55, QUAI DES GRANDS-AUGUSTINS, A PARIS.

---

Envoi *franco* contre mandat-poste ou valeur sur Paris.

ŒUVRES MATHÉMATIQUES

# DE RIEMANN,

TRADUITES

Par **L. LAUGEL,**

Avec une Préface de M. HERMITÉ et un Discours de M. Félix KLEIN.

---

Un beau volume grand in-8, avec figures; 1898..... 14 fr.

---

TRAITÉ

# D'ALGÈBRE SUPÉRIEURE

Par **Henri WEBER,**

Professeur de Mathématiques à l'Université de Strasbourg.

Traduit de l'allemand sur la deuxième édition

Par **J. GRIESS,**

Ancien Élève de l'École Normale Supérieure,  
Professeur de Mathématiques au Lycée Charlemagne.

---

PRINCIPES. — RACINES DES ÉQUATIONS.

GRANDEURS ALGÈBRIQUES. — THÉORIE DE GALOIS.

---

Un beau volume grand in-8 de xii-764 pages; 1898..... 22 fr.

1

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LES MÉTHODES NOUVELLES  
DE LA  
MÉCANIQUE CÉLESTE,

Par H. POINCARÉ,

Membre de l'Institut, Professeur à la Faculté des Sciences,

TROIS BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

TOME I : Solutions périodiques. Non-existence des intégrales uniformes. Solutions asymptotiques 1892..... 12 fr.

TOME II : Méthodes de MM. Newcomb, Gylden, Lindstedt et Bohlén; 1894. 14 fr.

TOME III : Invariants intégraux. Stabilité. Solutions périodiques du deuxième genre. Solutions doublement asymptotiques; 1898..... 13 fr.

LEÇONS

SUR LA

THÉORIE DES MARÉES,

PROFESSÉES AU COLLÈGE DE FRANCE

Par Maurice LÉVY,

Membre de l'Institut, Inspecteur général des Ponts et Chaussées,  
Professeur au Collège de France.

DEUX BEAUX VOLUMES IN-4, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I<sup>re</sup> PARTIE : Théories élémentaires. Formules pratiques de la prévision des marées, avec figures; 1898..... 14 fr.

II<sup>e</sup> PARTIE : Théorie de Laplace. Marées terrestres..... (En préparation.)

LEÇONS NOUVELLES

D'ANALYSE INFINITÉSIMALE

ET SES APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES.

Par M. MÉRAY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Dijon.

(Ouvrage honoré d'une souscription du Ministère de l'Instruction publique.)

4 VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

I<sup>re</sup> PARTIE : Principes généraux; 1894..... 13 fr.

II<sup>e</sup> PARTIE : Étude monographique des principales fonctions d'une variable; 1895..... 14 fr.

III<sup>e</sup> PARTIE : Questions analytiques classiques; 1897..... 6 fr.

IV<sup>e</sup> PARTIE : Applications géométriques classiques; 1898..... 7 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES  
SUR LA THÉORIE DES FORMES

ET SES APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES;

A L'USAGE DES CANDIDATS A L'AGRÉGATION DES SCIENCES MATHÉMATIQUES.

Par **H. ANDOYER**,

Maitre de Conférences à la Faculté des Sciences de Paris.

UN VOLUME IN-4 DE VI-184 PAGES, AUTOGRAPHIÉ; 1898. . . . . 8 FR.

COURS DE PHYSIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AUX ÉCOLES SPÉCIALES

(conforme aux derniers programmes),

PAR

**James CHAPPUIS**,

Agrégé Docteur ès Sciences,  
Professeur de Physique générale  
à l'École Centrale  
des Arts et Manufactures.

**Alphonse BERGET**,

Docteur ès Sciences,  
Attaché au Laboratoire des recherches  
physiques à la Sorbonne.

UN BEAU VOLUME, GRAND IN-8 (23<sup>cm</sup> × 16<sup>cm</sup>) DE IV-697 PAGES,  
AVEC 465 FIGURES.

Broché..... 14 fr. | Relié cuir souple..... 17 fr.

DISTRIBUTION DE L'ÉNERGIE  
PAR COURANTS POLYPHASÉS,

Par **J. RODÉT**,

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Un volume in-8 de VIII-338 pages, avec figures; 1898..... 8 fr.

LEÇONS ÉLÉMENTAIRES

D'ACOUSTIQUE ET D'OPTIQUE

A L'USAGE DES CANDIDATS AU CERTIFICAT D'ÉTUDES PHYSIQUES,  
CHIMIQUES ET NATURELLES (P. C. N.).

Par **Ch. FABRY**,

Professeur adjoint à la Faculté des Sciences de Marseille.

Un volume in-8, avec 205 figures; 1898..... 7 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

## LEÇONS

SUR LA

# DÉTERMINATION DES ORBITES

PROFESSÉES A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS,

Par **F. TISSERAND**,

Membre de l'Institut et du Bureau des Longitudes.

RÉDIGÉES ET DÉVELOPPÉES POUR LES CALCULS NUMÉRIQUES,

Par **J. PERCHOT**,

Docteur ès Sciences. Astronome-adjoint à l'Observatoire.

AVEC UNE PRÉFACE DE **H. POINCARÉ**, membre de l'Institut.

UN VOLUME IN-4, AVEC FIGURES: 1899..... 6 FR. 50 C.

## COURS DE GÉOMÉTRIE DE LA FACULTÉ DES SCIENCES

LEÇONS SUR LA THÉORIE GÉNÉRALE DES

# SURFACES

ET LES

APPLICATIONS GÉOMÉTRIQUES DU CALCUL INFINITÉSIMAL

Par **G. DARBOUX**,

Membre de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences.

4 VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- I<sup>re</sup> PARTIE: Généralités. Coordonnées curvilignes. Surfaces minima; 1887.. 15 fr.
- II<sup>e</sup> PARTIE: Les congruences et les équations linéaires aux dérivées partielles. Des lignes tracées sur les surfaces; 1889..... 15 fr.
- III<sup>e</sup> PARTIE: Lignes géodésiques et courbure géodésique.— Paramètres différentiels. — Déformation des surfaces; 1894..... 15 fr.
- IV<sup>e</sup> PARTIE: Déformation infiniment petite et représentation sphérique; 1896. 15 fr.

LEÇONS SUR LES

# SYSTÈMES ORTHOGONAUX

ET LES COORDONNÉES CURVILIGNES,

Par **G. DARBOUX**,

Membre de l'Institut, Doyen de la Faculté des Sciences.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, AVEC FIGURES, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- TOME I: Volume de vi-338 pages; 1893..... 10 fr.
- TOME II..... (Sous presse.)

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# COURS DE PHYSIQUE

DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Par M. J. JAMIN.

QUATRIÈME ÉDITION, AUGMENTÉE ET ENTIÈREMENT REFOUNDUE

Par M. E. BOUTY,

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris.

Quatre tomes in-8, de plus de 4000 pages, avec 1587 figures et 14 planches sur acier, dont 2 en couleur; 1885-1891. (OUVRAGE COMPLET)..... 72 fr.

On vend séparément :

TOME I. — 9 fr.

- (\*) 1<sup>er</sup> fascicule. — *Instruments de mesure. Hydrostatique*; avec 150 figures et 1 planche..... 5 fr.  
2<sup>e</sup> fascicule. — *Physique moléculaire*; avec 93 figures... 4 fr.

TOME II. — CHALEUR. — 15 fr.

- (\*) 1<sup>er</sup> fascicule. — *Thermométrie, Dilatations*; avec 98 fig. 5 fr.  
(\*) 2<sup>e</sup> fascicule. — *Calorimétrie*; avec 48 fig. et 2 planches... 5 fr.  
3<sup>e</sup> fascicule. — *Thermodynamique. Propagation de la chaleur*; avec 47 figures ..... 5 fr.

TOME III. — ACOUSTIQUE; OPTIQUE. — 22 fr.

- 1<sup>er</sup> fascicule. — *Acoustique*; avec 123 figures ..... 4 fr.  
(\*) 2<sup>e</sup> fascicule. — *Optique géométrique*; avec 139 figures et 3 planches..... 4 fr.  
3<sup>e</sup> fascicule. — *Étude des radiations lumineuses, chimiques et calorifiques; Optique physique*; avec 249 fig. et 5 planches, dont 2 planches de spectres en couleur..... 14 fr.

TOME IV (1<sup>re</sup> Partie). — ÉLECTRICITÉ STATIQUE ET DYNAMIQUE. — 13 fr.

- 1<sup>er</sup> fascicule. — *Gravitation universelle. Électricité statique*; avec 155 figures et 1 planche ..... 7 fr.  
2<sup>e</sup> fascicule. — *La pile. Phénomènes électrothermiques et électrochimiques*; avec 161 figures et 1 planche..... 6 fr.

(\*) Les matières du programme d'admission à l'École Polytechnique sont comprises dans les parties suivantes de l'Ouvrage : Tome I, 1<sup>er</sup> fascicule; Tome II, 1<sup>er</sup> et 2<sup>e</sup> fascicules; Tome III, 2<sup>e</sup> fascicule.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

TOME IV (2<sup>e</sup> Partie). — **MAGNÉTISME; APPLICATIONS.** — 13 fr.

3<sup>e</sup> fascicule. — *Les aimants. Magnétisme. Électromagnétisme. Induction*; avec 240 figures..... 8 fr.

4<sup>e</sup> fascicule. — *Météorologie électrique; applications de l'électricité. Théories générales*; avec 84 figures et 1 planche..... 5 fr.

**TABLES GÉNÉRALES.**

*Tables générales, par ordre de matières et par noms d'auteurs des quatre volumes du Cours de Physique.* In-8; 1891.... 60 c.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce grand Traité et le maintenir au courant des derniers travaux.

1<sup>er</sup> SUPPLÉMENT. — **Chaleur. Acoustique. Optique**, par E. BOUTY, Professeur à la Faculté des Sciences. In-8, avec 41 fig.; 1896. 3 fr. 50 c.

2<sup>e</sup> SUPPLÉMENT. — **Électricité. Ondes hertziennes. Rayons X**; par E. BOUTY. In-8, avec figures; 1899..... 3 fr. 50 c.

---

**PREMIERS PRINCIPES**

**D'ÉLECTRICITÉ INDUSTRIELLE**

PILES, ACCUMULATEURS, DYNAMOS, TRANSFORMATEURS,

Par **M. Paul JANET**,

Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris,  
Directeur de l'École supérieure d'Électricité.

Troisième édition entièrement refondue. — In-8, avec 169 figures; 1899. 6 fr.

---

**UNE EXCURSION ÉLECTROTECHNIQUE  
EN SUISSE,**

**PAR LES ÉLÈVES DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE D'ÉLECTRICITÉ,**

**AVEC UNE PRÉFACE DE P. JANET,**  
Directeur de l'École supérieure d'Électricité.

Un volume grand in-8 avec 48 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.



LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

TRAITÉ ÉLÉMENTAIRE  
DE  
**MÉTÉOROLOGIE**

Par Alfred ANGOT,

Météorologiste titulaire au Bureau Central météorologique,  
Professeur à l'Institut national agronomique et à l'École supérieure  
de Marine.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 103 FIG. ET 4 PL.; 1899. 12 FR.

---

LEÇONS

SUR LA

**THÉORIE DES FONCTIONS**

EXPOSÉ DES ÉLÉMENTS DE LA THÉORIE DES ENSEMBLES  
AVEC DES APPLICATIONS A LA THÉORIE DES FONCTIONS,

Par Émile BOREL,

Maitre de Conférences à l'École Normale supérieure.

Un volume grand in-8; 1898 ..... 3 fr. 50 c.

---

**LES RECETTES DU DISTILLATEUR**

Par Ed. FIERZ,

Liquoriste.

In-18 Jésus de vi-150 pages; 1899 ..... 2 fr. 75 c.

---

**LA BICYCLETTE**

SA CONSTRUCTION ET SA FORME,

Par C. BOURLET,

Docteur ès Sciences,

Membre du Comité technique du Touring-Club de France.

Un volume grand in-8, avec 263 figures; 1899 ..... 4 fr. 50 c.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# TRAITÉ D'ASTRONOMIE STELLAIRE

Par **CH. ANDRÉ,**

Directeur de l'Observatoire de Lyon, Professeur d'Astronomie  
à l'Université de Lyon.

TROIS VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT :

- I<sup>o</sup> PARTIE : Étoiles simples, avec 29 figures et 2 planches; 1899..... 9 fr.  
II<sup>o</sup> PARTIE : Étoiles doubles et multiples..... (*Sous presse.*)  
III<sup>o</sup> PARTIE : Photométrie, Photographie. Spectroscopie ..... (*En préparation.*)

---

# MANUEL DE L'EXPLORATEUR

PROCÉDÉS DE LEVERS RAPIDES ET DE DÉTAILS  
DÉTERMINATION ASTRONOMIQUE DES POSITIONS GÉOGRAPHIQUES,

PAR

**E. BLIM,**

Ingénieur-chef du service  
des Ponts et Chaussées de Cochinchine.

**M. ROLLET DE L'ISLE,**

Ingénieur hydrographe  
de la Marine.

UN VOLUME IN-18 JÉSUS, AVEC 90 FIGURES MODÈLES D'OBSERVATIONS  
OU DE CARNETS DE LEVERS; CARTONNAGE SOUPLE; 1899.. 5 FR.

---

PRINCIPES

DE LA

# THÉORIE DES FONCTIONS ELLIPTIQUES ET APPLICATIONS,

PAR

**P. APPELL,**

Membre de l'Institut, Professeur  
à l'Université de Paris.

**E. LACOUR,**

Maître de Conférences à l'Université  
de Nancy.

UN BEAU VOLUME GRAND IN-8, AVEC FIGURES; 1897..... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# ENCYCLOPÉDIE DES TRAVAUX PUBLICS ET ENCYCLOPÉDIE INDUSTRIELLE.

---

## TRAITÉ DES MACHINES A VAPEUR

RÉDIGÉ CONFORMÉMENT AU PROGRAMME DU COURS DE L'ÉCOLE CENTRALE.

PAR

**ALHEILIG,**  
Ingénieur de la Marine.

**Camille ROCHE,**  
Ancien Ingénieur de la Marine.

DEUX BEAUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. I.) :

**TOME I :** Thermodynamique. Puissance des machines, diagrammes et formules. Indicateurs. Organes. Régulation. Épures. Distribution et changement de marche. Alimentation etc. ; XI-604 pages, avec 412 figures ; 1895..... 20 fr.

**TOME II :** Volants régulateurs. Classification des machines. Moteurs à gaz, à pétrole et à air chaud. Graissage, joints. Montage et essais. Passation des marchés. Prix de revient, d'exploitation et de construction ; IV-560 pages, avec 281 figures ; 1895. 18 fr.

---

## CHEMINS DE FER

MATÉRIEL ROULANT. RÉSISTANCE DES TRAINS. TRACTION.

PAR

**E. DEHARME,**  
Ing<sup>r</sup> principal à la Compagnie du Midi.

**A. PULIN,**  
Ing<sup>r</sup> Insp<sup>r</sup> pal aux chemins de fer du Nord.

Un volume grand in-8, xxii-441 pages, 95 figures, 1 planche ; 1895 (E. I.). 15 fr.

---

## VERRE ET VERRERIE

PAR

**Léon APPERT et Jules HENRIVAUX,** Ingénieurs.

Grand in-8, avec 130 figures et 1 atlas de 14 planches ; 1894 (E. I.).... 20 fr

---

## INDUSTRIES DU SULFATE D'ALUMINIUM, DES ALUNS ET DES SULFATES DE FER,

Par **Lucien GESCHWIND,** Ingénieur-Chimiste.

Un volume grand in-8, de viii-364 pages, avec 195 figures ; 1899 (E. I.). 10 fr.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

## **COURS DE CHEMINS DE FER**

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES,

**Par M. C. BRICKA,**

Ingénieur en chef de la voie et des bâtiments aux Chemins de fer de l'État.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.)

TOME I : Études. — Construction. — Voie et appareils de voie. — Volume de VIII-634 pages avec 326 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Matériel roulant et Traction. — Exploitation technique. — Tarifs. — Dépenses de construction et d'exploitation. — Régime des concessions. — Chemins de fer de systèmes divers. — Volume de 700 pages, avec 177 figures; 1894..... 20 fr.

## **COUVERTURE DES ÉDIFICES**

ARDOISES, TUILES, MÉTAUX, MATIÈRES DIVERSES,

**Par M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 429 FIG.; 1893 (E. T. P.).. 20 FR.

## **CHARPENTERIE MÉTALLIQUE**

MENUISERIE EN FER ET SERRURERIE,

**Par M. J. DENFER,**

Architecte, Professeur à l'École Centrale.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8; 1894 (E. T. P.).

TOME I : Généralités sur la fonte, le fer et l'acier. — Résistance de ces matériaux. — Assemblages des éléments métalliques. — Chainages, linteaux et poitrails. — Planchers en fer. — Supports verticaux. Colonnes en fonte. Poteaux et piliers en fer. — Grand in-8 de 584 pages avec 479 figures; 1894..... 20 fr.

TOME II : Pans métalliques. — Combles. — Passerelles et petits ponts. — Escaliers en fer. — Serrurerie. (Ferrements des charpentes et menuiseries. Paratonnerres. Clôtures métalliques. Menuiserie en fer. Serres et vérandas). — Grand in-8 de 626 pages avec 571 figures; 1894..... 20 fr.

## **ÉLÉMENTS ET ORGANES DES MACHINES**

**Par M. A. GOUILLY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8 DE 406 PAGES, AVEC 710 FIG.; 1894 (E. I.).... 12 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

# BLANCHIMENT ET APPRÊTS TEINTURE ET IMPRESSION

PAR

**Ch.-Er. GUIGNET,**

Directeur des teintures aux Manufac-  
tures nationales  
des Gobelins et de Beauvais.

**F. DOMMER,**

Professeur à l'École de Physique  
et de Chimie industrielles  
de la Ville de Paris.

**E. GRANDMOUGIN,**

Chimiste, ancien Préparateur à l'École de Chimie de Mulhouse.

UN VOLUME GRAND IN-8 DE 674 PAGES, AVEC 368 FIGURES ET ÉCHAN-  
TILLONS DE TISSUS IMPRIMÉS; 1895 (E. I.)..... 30 FR.

## CONSTRUCTION PRATIQUE des NAVIRES de GUERRE

Par **M. A. CRONEAU,**

Ingénieur de la Marine,  
Professeur à l'École d'application du Génie maritime.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 ET ATLAS; 1894 (E. I.).

TOME I : Plans et devis. — Matériaux. — Assemblages. — Différents types de na-  
vires. — Charpente. — Revêtement de la coque et des ponts. — Gr. in-8 de 379 pages  
avec 305 fig. et un Atlas de 14 pl. in-4° doubles, dont 2 en trois couleurs; 1894. 18 fr.

TOME II : Compartimentage. — Cuirassement. — Pavois et garde-corps. — Ouver-  
tures pratiquées dans la coque, les ponts et les cloisons. — Pièces rapportées sur la  
coque. — Ventilation. — Service d'eau. — Gouvernails. — Corrosion et salissure. —  
Poids et résistance des coques. — Grand in-8 de 616 pages avec 359 fig.; 1894. 15 fr.

PONTS SOUS RAILS ET PONTS-ROUTES A TRAVÉES  
MÉTALLIQUES INDÉPENDANTES.

## FORMULES, BARÈMES ET TABLEAUX

Par **Ernest HENRY,**

Inspecteur général des Ponts et Chaussées.

UN VOLUME GRAND IN-8, AVEC 267 FIG.; 1894 (E. T. P.).. 20 FR.

Calculs rapides pour l'établissement des projets de ponts métalliques et pour le con-  
trôle de ces projets, sans emploi des méthodes analytiques ni de la statique graphique  
(économie de temps et certitude de ne pas commettre d'erreurs).

## TRAITÉ DES INDUSTRIES CÉRAMIQUES

TERRES CUITES.

PRODUITS RÉFRACTAIRES. FAÏENCES. GRÈS. PORCELAINES.

Par **E. BOURRY,**

Ingénieur des Arts et Manufactures.

GRAND IN-8, DE 755 PAGES, AVEC 349 FIG.; 1897 (E. I.). 20 FR.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

RÉSUMÉ DU COURS

DE

MACHINES A VAPEUR ET LOCOMOTIVES

PROFESSÉ A L'ÉCOLE NATIONALE DES PONTS ET CHAUSSÉES.

Par M. HIRSCH,

Inspecteur général honoraire des Ponts et Chaussées,  
Professeur au Conservatoire des Arts et Métiers.

DEUXIÈME ÉDITION.

Un volume grand in-8 de 510 pages avec 314 fig. (E. T. P.)... 20 fr.

LE VIN ET L'EAU-DE-VIE DE VIN

Par Henri DE LAPPARENT,

Inspecteur général de l'Agriculture.

INFLUENCE DES CÉPAGES, DES CLIMATS, DES SOLS, ETC., SUR LA QUALITÉ DU VIN, VINIFICATION, CUVERIE ET CHAIS, LE VIN APRÈS LE DÉCUVAGE, ÉCONOMIE, LÉGISLATION.

GRAND IN-8 DE XII-533 PAGES, AVEC 111 FIGURES ET 28 CARTES DANS LE TEXTE; 1895 (E. I.)..... 12 FR.

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE APPLIQUÉE

Par M. A. JOANNIS,

Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux,  
Chargé de cours à la Faculté des Sciences de Paris.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8 (E. I.).

TOME I : Généralités. Carbures. Alcools. Phénols. Éthers. Aldéhydes. Cétones. Quinones. Sucres. — Volume de 688 pages, avec figures; 1896..... 20 fr.

TOME II : Hydrates de carbone. Acides monobasiques à fonction simple. Acides polybasiques à fonction simple. Acides à fonctions mixtes. Alcalis organiques. Amides. Nitriles. Carbylamines. Composés azoïques et diazoïques. Composés organo-métalliques. Matières albuminoïdes. Fermentations. Conservation des matières alimentaires. Volume de 718 pages, avec figures; 1896..... 15 fr.

MACHINES FRIGORIFIQUES

PRODUCTION ET APPLICATIONS DU FROID ARTIFICIEL,

Par H. LORENZ,

Ingénieur, Professeur à l'Université de Halle.

TRADUIT DE L'ALLEMAND AVEC L'AUTORISATION DE L'AUTEUR.

PAR

P. PETIT,

Professeur à la Faculté des Sciences  
de Nancy,  
Directeur de l'École de Brasserie.

J. JAQUET,

Ingénieur civil,

Un volume de ix-186 pages, avec 131 figures; 1898..... 7 fr.

LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS

## MANUEL DE DROIT ADMINISTRATIF

SERVICE DES PONTS ET CHAUSSÉES ET DES CHEMINS VICINAUX,

Par **M. G. LECHALAS**, Ingénieur en chef des Ponts et Chaussées.

DEUX VOLUMES GRAND IN-8, SE VENDANT SÉPARÉMENT (E. T. P.).

TOME I; 1899; 20 fr. — TOME II (1<sup>re</sup> partie; 1893); 10 fr. 2<sup>e</sup> partie; 1898; 10 fr.

## COURS DE GÉOMÉTRIE DESCRIPTIVE

ET DE GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE,

Par **M. Maurice D'OCAGNE**,

Ingr et Prof<sup>r</sup> à l'École des Ponts et Chaussées, Répétiteur à l'École Polytechnique.

GR. IN-8, DE XI-428 P., AVEC 340 FIG.; 1896 (E. T. P.).... 12 FR.

LES ASSOCIATIONS OUVRIÈRES

## ET LES ASSOCIATIONS PATRONALES,

Par **P. HUBERT-VALLEROUX**,

Avocat à la Cour de Paris, Docteur en Droit.

GRAND IN-8 DE 361 PAGES; 1899 (E. I.)..... 10 FR.

---

# BIBLIOTHÈQUE PHOTOGRAPHIQUE

---

La Bibliothèque photographique se compose de plus de 200 volumes et embrasse l'ensemble de la Photographie considérée au point de vue de la science, de l'art et des applications pratiques.

A côté d'Ouvrages d'une certaine étendue, comme le *Traité* de M. Davanne, le *Traité encyclopédique* de M. Fabre, le *Dictionnaire de Chimie photographique* de M. Fourtier, la *Photographie médicale* de M. Londe, etc., elle comprend une série de monographies nécessaires à celui qui veut étudier à fond un procédé et apprendre les tours de main indispensables pour le mettre en pratique. Elle s'adresse donc aussi bien à l'amateur qu'au professionnel, au savant qu'au praticien.

### PETITS CLICHÉS ET GRANDES ÉPREUVES.

GUIDE PHOTOGRAPHIQUE DU TOURISTE CYCLISTE.

Par Jean BERNARD et L. TOUCHEBEUF.

In-18 jésus; 1898..... 2 fr. 75 c.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

**LES PAPIERS PHOTOGRAPHIQUES AU CHARBON,**

ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR DE LA PHOTOGRAPHIE.  
(COURS PROFESSÉ A LA SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE PHOTOGRAPHIE.)

Par R. COLSON, Capitaine du Génie, Répétiteur  
à l'École Polytechnique.

Un volume grand in-8; 1898..... 2 fr. 75 c.

**LA PHOTOGRAPHIE STÉRÉOSCOPIQUE.**

Par R. COLSON.

Brochure in-8, avec figures; 1899..... 1 fr.

**LA RETOUCHE DU CLICHÉ.**

Retouche chimique, physique et artistique.

Par A. COURNÈGES, Praticien.

In-18 jésus; 1898..... 1 fr. 50 c.

**LE PORTRAIT EN PLEIN AIR.**

Par A. COURNÈGES.

In-18 jésus, avec figures et 1 planche en photocollographie; 1898... 2 fr. 50 c.

**LA PRATIQUE DE LA PHOTOTYPOGRAVURE AMÉRICAINE.**

Par Wilhelm CRONENBERG. — Traduit par C. FÉRY.

In-18, avec 66 figures et 13 planches; 1898..... 3 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE. TRAITÉ THÉORIQUE ET PRATIQUE.**

Par A. DAVANNE.

2 beaux volumes grand in-8, avec 234 fig. et 4 planches spécimens... 32 fr.

Chaque volume se vend séparément..... 16 fr.

Un Supplément, mettant cet important Ouvrage au courant des derniers travaux, est en préparation.

**PRINCIPES ET PRATIQUE D'ART EN PHOTOGRAPHIE,**

LE PAYSAGE,

Par Frédéric DILLAYE.

Un volume in-8 avec 32 figures et 34 photogravures de paysages; 1899. 5 fr.

**TRAITÉ ENCYCLOPÉDIQUE DE PHOTOGRAPHIE,**

Par C. FABRE, Docteur ès Sciences.

4 beaux vol. grand in-8, avec 724 figures et 2 planches; 1889-1891... 48 fr.

Chaque volume se vend séparément 14 fr.

Des suppléments destinés à exposer les progrès accomplis viennent compléter ce Traité et le maintenir au courant des dernières découvertes.

1<sup>er</sup> Supplément (A). Un beau vol. gr. in-8 de 400 p. avec 176 fig.; 1892. 14 fr.

2<sup>e</sup> Supplément (B). Un beau vol. gr. in-8 de 424 p. avec 221 fig.; 1897. 14 fr.

Les 6 volumes se vendent ensemble..... 72 fr.



**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

**TRAITÉ DE PHOTOGRAPHIE INDUSTRIELLE,  
THÉORIE ET PRATIQUE,**

Par Ch. FÉRY et A. BURAI.

In-18 jésus, avec 94 figures et 9 planches; 1896..... 5 fr.

**LE FORMULAIRE CLASSEUR DU PHOTO-CLUB DE PARIS.**

Collection de formules sur fiches renfermées dans un élégant cartonnage et classées en trois Parties: *Phototypes, Photocopies et Photocalques, Notes et renseignements divers*, divisées chacune en plusieurs Sections;

Par H. FOURTIER, P. BOURGEOIS et M. BUCQUET.

Première Série; 1892..... 4 fr.

Deuxième Série; 1894..... 3 fr. 50 c.

**CHIMIE PHOTOGRAPHIQUE A L'USAGE DES DÉBUTANTS.**

Par R.-Ed. LIESEGANG.

Traduit de l'allemand et annoté par le Professeur J. MAUPEIRAL.

In-18 jésus, avec figures; 1898..... 3 fr. 50 c.

**TRAITÉ PRATIQUE DE RADIOGRAPHIE  
ET DE RADIOSCOPIE.**

TECHNIQUE ET APPLICATIONS MÉDICALES.

Par Albert LONDE,

Directeur du Service photographique et radiographique à la Salpêtrière,  
Lauréat de l'Académie de Médecine, de la Faculté de Médecine de Paris,  
Officier de l'Instruction publique.

Un beau volume grand in-8, avec 113 figures; 1899..... 7 fr.

**LA PHOTOGRAPHIE INSTANTANÉE,**

THÉORIE ET PRATIQUE,

Par Albert LONDE.

3<sup>e</sup> édition, entièrement refondue. In-18 jésus, avec figures; 1897. 2 fr. 75 c.

**TRAITÉ PRATIQUE DU DÉVELOPPEMENT.**

ÉTUDE RAISONNÉE DES DIVERS RÉVÉLATEURS ET DE LEUR MODE  
D'EMPLOI.

Par Albert LONDE.

3<sup>e</sup> édition. In-18 jésus, avec figures; 1898..... 2 fr. 75 c.

**LIBRAIRIE GAUTHIER-VILLARS**

**MANUEL DU PHOTOGRAPHE AMATEUR,**

Par F. PANAJOU,

Chef du Service photographique à la Faculté de Médecine  
de Bordeaux.

3<sup>e</sup> ÉDITION COMPLÈTEMENT REFONDUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE.

Petit in-8, avec 63 figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

**LES ÉLÉMENTS D'UNE PHOTOGRAPHIE ARTISTIQUE,**

Par H.-P. ROBINSON.

Traduit de l'anglais par H. COLARD.

Grand in-8, avec 38 figures d'après des clichés de l'auteur et 1 planche; 1898.. 4 fr.

**MANUEL PRATIQUE D'HÉLIOGRAVURE EN TAILLE-DOUCE,**

Par M. SCHILTZ,

Un volume in-18 jésus; 1899..... 1 fr. 75 c.

**LE DÉVELOPPEMENT DE L'IMAGE LATENTE EN PHOTOGRAPHIE**

Par A. SEYEWETZ,

Sous-Directeur et chef des travaux à l'École de Chimie industrielle  
de Lyon.

Un volume in-18 jésus; 1899..... 2 fr. 75 c.

**LA PHOTOGRAPHIE ANIMÉE,**

Par E. TRUTAT.

Avec une Préface de M. MAREY.

Un volume grand in-8, avec 146 figures et 1 planche; 1899..... 5 fr.

**DIX LEÇONS DE PHOTOGRAPHIE,**

Par E. TRUTAT.

Un volume in-18 jésus, avec figures; 1899..... 2 fr. 75 c.

**LA PHOTOTYPOGRAVURE A DEMI-TEINTES.**

Manuel pratique des procédés de demi-teintes, sur zinc et sur cuivre;

Par Julius VERFASSER.

Traduit de l'anglais par M. E. COUSIN, Secrétaire-agent de la Société  
française de Photographie.

In-18 jésus, avec 56 figures et 3 planches; 1895..... 3 fr.

27091 - Paris, Imp. Gauthier-Villars, 55, quai des Gr.-Augustins.

**MASSON & C<sup>ie</sup>, Éditeurs**  
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE  
120, Boulevard Saint-Germain, Paris  
P. n° 159.

EXTRAIT DU CATALOGUE  
(Août 1899)

VIENT DE PARAÎTRE

# Traité de Chirurgie d'urgence

Par **FÉLIX LEJARS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris  
Chirurgien de la Maison municipale de Santé, Membre de la Société de Chirurgie.

*Avec 482 figures, dont 180 dessinées d'après nature  
par le Dr DALEINE, et 103 photographies originales.*

1 volume grand in-8°. Relié toile. . . . . 22 fr.

Le *Traité de chirurgie d'urgence* de M. Félix Lejars répond à un besoin qui se faisait sentir; il examine, il discute et il expose la conduite que le chirurgien doit tenir dans tous les cas qui sont de son ressort et qui exigent une solution immédiate.

Le champ de cette importante portion de la pratique chirurgicale s'est beaucoup augmenté, ses moyens se sont entièrement modifiés depuis une quinzaine d'années; l'intervention d'urgence est devenue la règle dans une quantité d'affections du crâne, de la cavité thoracique, de l'abdomen, où l'expectative seule semblait jusqu'à présent possible. Nos moyens d'action se sont accrus d'une foule de procédés techniques et scientifiques nouveaux, l'instrumentation elle-même se transforme en se perfectionnant sans cesse; il était nécessaire non seulement de poser les indications nouvelles, mais d'en préciser le mode d'exécution. C'est ce qu'a fait M. Lejars; son livre est plus qu'un manuel, qu'un guide de praticien; c'est un ouvrage complet, appuyé sur des sources bibliographiques nombreuses et choisies avec soin, étudié et raisonné dans tous ses chapitres, et dont l'intelligence est rendue facile par une quantité de figures, pour la plupart originales et très claires, qui font assister le lecteur aux temps les plus importants des opérations décrites par l'auteur. Nous ne doutons nullement qu'il ne rende les plus réels services et qu'il ne soit accueilli avec la faveur qu'il mérite et qu'ont obtenue tous les autres ouvrages de M. Lejars.  
(Présentation par le professeur Berger à l'Académie de médecine.)

# Traité de Chirurgie

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**Simon DUPLAY**

Professeur à la Faculté de médecine  
Chirurgien de l'Hôtel-Dieu  
Membre de l'Académie de médecine

**Paul RECLUS**

Professeur agrégé à la Faculté de médecine  
Chirurgien des hôpitaux  
Membre de l'Académie de médecine

PAR MM.

BERGER, BROCA, DELBET, DELENS, DEMOULIN, J.-L. FAURE, FORGUE  
GÉRARD MARCHANT, HARTMANN, HEYDENREICH, JALAGUIER, KIRMISSON  
LAGRANGE, LEJARS, MICHAUX, NÉLATON, PEYROT  
PONCET, QUÉNU, RICARD, RIEFFEL, SEGOND, TUFFIER, WALTHER

## DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE

8 vol. gr. in-8° avec nombreuses figures dans le texte. En souscription . . . 150 fr.

**TOME I. — 1 vol. grand in-8° avec 218 figures . . . . . 18 fr.**

RECLUS. — Inflammations, traumatismes, maladies virulentes.

BROCA. — Peau et tissu cellulaire sous-cutané.

QUÉNU. — Des tumeurs.

LEJARS. — Lymphatiques, musclés, synoviales tendineuses et bourses séreuses.

**TOME II. — 1 vol. grand in-8° avec 361 figures . . . . . 18 fr.**

LEJARS. — Nerfs.

MICHAUX. — Artères.

QUÉNU. — Maladies des veines.

RICARD et DEMOULIN. — Lésions traumatiques des os.

PONCET. — Affections non traumatiques des os.

**TOME III. — 1 vol. grand in-8° avec 285 figures . . . . . 18 fr.**

NÉLATON. — Traumatismes, entorses, luxations, plaies articulaires.

QUÉNU. — Arthropathies, arthrites sèches, corps étrangers articulaires.

LAGRANGE. — Arthrites infectieuses et inflammatoires.

GÉRARD MARCHANT. — Crâne.

KIRMISSON. — Rachis.

S. DUPLAY. — Oreilles et annexes.

**TOME IV. — 1 vol. grand in-8° avec 354 figures . . . . . 18 fr.**

DELENS. — L'œil et ses annexes.

GÉRARD MARCHANT. — Nez, fosses

nasales, pharynx nasal et sinus.

HEYDENREICH. — Mâchoires,

**TOME V. — 1 vol. grand in-8° avec 187 figures . . . . . 20 fr.**

BROCA. — Face et cou. Lèvres, cavité buccale, gencives, palais, langue, larynx, corps thyroïde.

HARTMANN. — Plancher buccal, glandes

des salivaires, œsophage et pharynx.

WALTHER. — Maladies du cou.

PEYROT. — Poitrine.

PIERRE DELBET. — Mamelle.

**TOME VI. — 1 vol. grand in-8° avec 218 figures . . . . . 20 fr.**

MICHAUX. — Parois de l'abdomen.

BERGER. — Hernies.

JALAGUIER. — Contusions et plaies de l'abdomen, lésions traumatiques et corps étrangers de l'estomac et de l'intestin. Occlusion intestinale, péritonites, appendicite.

HARTMANN. — Estomac.

FAURE et RIEFFEL. — Rectum et anus.

HARTMANN et GOSSET. — Anus contre nature. Fistules stercorales.

QUÉNU. — Mésentère. Rate. Pancréas.

SEGOND. — Foie.

**TOME VII. — 1 fort vol. gr. in-8° avec 297 figures dans le texte. 25 fr.**

WALTHER. — Bassin.

FORGUE. — Urètre et prostate.

RECLUS. — Organes génitaux de l'homme.

RIEFFEL. — Affections congénitales de la région sacro-coccygienne.

TUFFIER. — Rein. Vessie. Urètres. Capsules surrénales.

**TOME VIII. — 1 fort vol. avec figures dans le texte (Sous presse).**

MICHAUX. — Vulve et vagin.

P. DELBET. — Maladies de l'utérus.

SEGOND. — Annexes de l'utérus,

ovaires, trompes, ligaments larges, péritoine pelvien.

KIRMISSON. — Maladies des membres.

**CHARCOT — BOUCHARD — BRISSAUD.**

BABINSKI, BALLEZ, P. BLOCQ, BOIX, BRAULT, CHANTEMESSE,  
 CHARRIN, CHAUFFARD, COURTOIS-SUFFIT, DUTIL, GILBERT, GUIGNARD,  
 L. GUINON, HALLION, LAMY, LE GENDRE, MARFAN, MARIE, MATHIEU  
 NETTER, OËTTINGER, ANDRÉ PETIT, RICHARDIÈRE, ROGER, RUAULT,  
 SOUQUES, THIBIERGE, THOINOT, FERNAND WIDAL.

# Traité de Médecine

## DEUXIÈME ÉDITION

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**BOUCHARD**

Professeur à la Faculté de médecine  
 de Paris,  
 Membre de l'Institut.

**BRISSAUD**

Professeur à la Faculté de médecine  
 de Paris,  
 Médecin de l'hôpital Saint-Antoine.

10 volumes grand in-8°, avec figures dans le texte.

*En souscription.* . . . . . 150 fr.

### TOME I<sup>er</sup>

1 vol. gr. in-8° de 845 pages, avec figures dans le texte. 16 fr.

**Les Bactéries**, par L. GUIGNARD, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur à l'École de Pharmacie de Paris. — **Pathologie générale infectieuse**, par A. CHARRIN, professeur remplaçant au Collège de France, directeur de laboratoire de médecine expérimentale, médecin des hôpitaux. — **Troubles et maladies de la Nutrition**, par PAUL LE GENDRE, médecin de l'hôpital Tenon. — **Maladies infectieuses communes à l'homme et aux animaux**, par G.-H. ROGER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital de la Porte-d'Aubervilliers.

### TOME II

1 vol. grand in-8° de 894 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

**Fièvre typhoïde**, par A. CHANTEMESSE, professeur à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux. — **Maladies infectieuses**, par F. WIDAL, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Typhus exanthématique**, par L.-H. THOINOT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Fièvres éruptives**, par L. GUINON, médecin des hôpitaux de Paris. — **Erysipèle**, par E. BOIX, chef de laboratoire à la Faculté. — **Diphtérie**, par A. RUAULT. — **Rhumatisme**, par OËTTINGER, médecin des hôpitaux de Paris. — **Scorbut**, par TOLLEMER, ancien interne des hôpitaux.

### TOME III

VIENT DE PARAÎTRE

1 vol. grand in-8° de 702 pages avec figures dans le texte. 16 fr.

**Maladies cutanées**, par G. THIBIERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié. — **Maladies vénériennes**, par G. THIBIERGE. — **Maladies du sang**, par A. GILBERT, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris. — **Intoxications**, par A. RICHARDIÈRE, médecin des hôpitaux de Paris.

### TOME IV

Pour paraître en octobre

1 vol. grand in-8° avec figures dans le texte.

**Maladies de la bouche et du pharynx**, par A. RUAULT. — **Maladies de l'estomac**, par A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral. — **Maladies du pancréas**, par A. MATHIEU. — **Maladies de l'intestin**, par COURTOIS-SUFFIT, médecin des hôpitaux. — **Maladies du péritoine**, par COURTOIS-SUFFIT.

# Traité des Maladies de l'Enfance

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE MM.

**J. GRANCHER**

Professeur à la Faculté de médecine de Paris,  
Membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital des Enfants-Malades.

**J. COMBY**

Médecin  
de l'hôpital des Enfants-Malades.

**A.-B. MARFAN**

Agrégé,  
Médecin des hôpitaux.

5 vol. grand in-8° avec figures dans le texte. . . 90 fr.

## DIVISIONS DE L'OUVRAGE

**TOME I.** — 1 vol. in-8° de xvi-816 pages avec fig. dans le texte. 18 fr.  
Physiologie et hygiène de l'enfance. — Considérations thérapeutiques sur les maladies de l'enfance. — Maladies infectieuses.

**TOME II.** — 1 vol. in-8° de 818 pages avec fig. dans le texte. 18 fr.  
Maladies générales de la nutrition. — Maladies du tube digestif.

**TOME III.** — 1 vol. de 950 pages avec figures dans le texte. 20 fr.  
Abdomen et annexes. — Appareil circulatoire. — Nez, larynx et annexes.

**TOME IV.** — 1 vol. de 880 pages avec figures dans le texte. 18 fr.  
Maladies des bronches, du poulmon, des plèvres, du médiastin. — Maladies du système nerveux.

**TOME V.** — 1 vol. de 890 pages avec figures dans le texte. 18 fr.  
Organes des sens. — Maladies de la peau. — Maladies du fœtus et du nouveau-né. — Maladies chirurgicales des os, articulations, etc. —  
Table alphabétique des matières des 5 volumes.

CHAQUE VOLUME EST VENDU SÉPARÉMENT

---

# Traité de Thérapeutique chirurgicale

PAR

**Emile FORGUE**

Professeur de clinique chirurgicale  
à la Faculté de médecine de Montpellier,  
Membre correspondant  
de la Société de Chirurgie,  
Chirurgien en chef de l'hôpital St-Eloi,  
Médecin-major hors cadre.

**Paul RECLUS**

Professeur agrégé  
à la Faculté de médecine de Paris,  
Chirurgien de l'hôpital Laënnec,  
Secrétaire général  
de la Société de Chirurgie,  
Membre de l'Académie de médecine.

**DEUXIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFOUNDUE**

AVEC 472 FIGURES DANS LE TEXTE

2 volumes grand in-8° de 2116 pages . . . . . 34 fr.

**VIENT DE PARAÎTRE**

# Traité élémentaire de Clinique Thérapeutique

Par le Dr **Gaston LYON**

Ancien chef de clinique médicale à la Faculté de médecine de Paris

**TROISIÈME ÉDITION REVUE ET AUGMENTÉE****1 volume grand in-8° de VIII-1332 pages. Relié peau. 20 fr.**

Nous voyons avec plaisir le public médical confirmer tout le bien que nous avons dit de cet ouvrage dès ses premières éditions. Il arrive aujourd'hui à sa troisième édition, et il comporte des améliorations et des additions telles qu'un nouveau succès lui est assuré.

M. G. Lyon a revu son livre avec la même conscience qu'il mit à l'élaborer. C'est toujours la même préoccupation d'être clair, précis et utile et d'appuyer les procédés thérapeutiques sur un exposé pathogénique et clinique de l'affection à laquelle ils s'adressent, et d'indiquer avec exactitude comment il faut s'y prendre pour que l'action médicale ait son efficacité maxima. Les livres ainsi conçus sont rares. Employez tel médicament, dit le Traité de pathologie et même de thérapeutique. Comment? Sous quelle forme? A quelle dose? Combien de temps? Il n'en parle souvent pas. La clinique thérapeutique de G. Lyon comble cette lacune. Les faits y sont exposés avec simplicité, toujours sous le couvert d'une autorité incontestable.... Bref, cette édition est le perfectionnement de ses devancières.

*(Archives générales de médecine, juin 1899.)*

## LES MÉDICAMENTS CHIMIQUES

Par **Léon PRUNIER**Pharmacien en chef des Hôpitaux de Paris,  
Professeur de pharmacie chimique à l'École de Pharmacie,  
Membre de l'Académie de Médecine.**2 volumes grand in-8° avec figures dans le texte . . . . 30 fr.***On vend séparément :*

- TOME I. Composés minéraux.** 1 vol. grand in-8° avec 137 figures dans le texte . . . . . **15 fr.**
- TOME II. Composés organiques.** 1 vol. grand in-8° avec 41 figures dans le texte . . . . . **15 fr.**

Cet ouvrage n'est point un traité de chimie, pas plus qu'un traité de pharmacologie, et moins encore un formulaire ou un manuel. C'est un résumé technique et professionnel, dans lequel médecins, pharmaciens ou étudiants trouveront, rassemblés et coordonnés, les documents, dispersés un peu partout, qui peuvent intéresser l'étude chimique des médicaments. M. Prunier a groupé les nombreux médicaments chimiquement définis en consacrant à chacun d'eux une monographie plus ou moins condensée, mais, avant tout, rédigée au point de vue professionnel. C'est un ouvrage appelé à rendre de grands services; c'est le premier qui ait été conçu dans cet esprit pratique et M. Prunier était tout désigné pour le réaliser avec cette unité de vues et avec sa valeur technologique. Il est enrichi de nombreuses gravures et l'impression en a été particulièrement soignée.

# Traité d'Anatomie Humaine

PUBLIÉ SOUS LA DIRECTION DE

**P. POIRIER**

Professeur agrégé  
à la Faculté de Médecine de Paris  
Chirurgien des Hôpitaux.

**A. CHARPY**

Professeur d'anatomie  
à la Faculté de Médecine  
de Toulouse.

AVEC LA COLLABORATION DE

B. Cunéo. — P. Frédet. — P. Jacques. — Th. Jonnesco.  
L. Manouvrier. — A. Nicolas. — A. Prenant. — H. Rieffel.  
Ch. Simon. — A. Soulié.

5 volumes grand in-8°.

Chaque volume est illustré de nombreuses figures, la plupart tirées en plusieurs couleurs d'après les dessins originaux de MM. Ed. CUYER et A. LEUBA.

## ÉTAT DE LA PUBLICATION AU 1<sup>er</sup> AOUT 1899

### TOME PREMIER

(Volume complet.)

**Embryologie; Ostéologie; Arthrologie.** Deuxième édition. Un volume grand in-8° avec 807 figures en noir et en couleurs . . . . . 20 fr.

### TOME DEUXIÈME

- 1<sup>er</sup> Fascicule : **Myologie.** Un volume grand in-8° avec 312 figures. 12 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule : **Angéiologie (Cœur et Artères).** Un volume grand in-8° avec 145 figures en noir et en couleurs . . . . . 8 fr.  
3<sup>e</sup> Fascicule : **Angéiologie (Capillaires, Veines).** Un volume grand in-8° avec 75 figures en noir et en couleurs . . . . . 6 fr.

### TOME TROISIÈME

(Volume complet.)

- 1<sup>er</sup> Fascicule : **Système nerveux (Méninges, Moelle, Encéphale).** 1 vol. grand in-8° avec 201 figures en noir et en couleurs . . . 10 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule : **Système nerveux (Encéphale).** Un vol. grand in-8° avec 206 figures en noir et en couleurs . . . . . 12 fr.  
3<sup>e</sup> Fascicule : **Système nerveux (Les Nerfs. Nerfs crâniens. Nerfs rachidiens).** 1 vol. grand in-8° avec 205 figures en noir et en couleurs . . . . . 12 fr.

### TOME QUATRIÈME

- 1<sup>er</sup> Fascicule : **Tube digestif.** Un volume grand in-8°, avec 158 figures en noir et en couleurs . . . . . 12 fr.  
2<sup>e</sup> Fascicule : **Appareil respiratoire; Larynx, trachée, poumons, plèvres, thyroïde, thymus.** Un volume grand in-8°, avec 121 figures en noir et en couleurs. . . . . 6 fr.

### IL RESTE A PUBLIER :

Les Lymphatiques qui termineront le tome II. Les Annexes du tube digestif et le Péritoine qui termineront le tome IV. Les Organes génito-urinaires et les Organes des sens seront, afin d'éviter des volumes d'un maniement difficile, l'objet d'un tome V qui contiendra, en outre, un chapitre d'Indications anthropométriques et la Table alphabétique des matières de l'ouvrage.



## L'ŒUVRE MÉDICO-CHIRURGICAL

D<sup>r</sup> CRITZMAN, directeur

## Suite de Monographies cliniques

SUR LES QUESTIONS NOUVELLES

en Médecine, en Chirurgie et en Biologie

La science médicale réalise journellement des progrès incessants; les questions et découvertes vieillissent pour ainsi dire au moment même de leur éclosion. Les traités de médecine et de chirurgie, quelque rapides que soient leurs différentes éditions, auront toujours grand-peine à se tenir au courant.

C'est pour obvier à ce grave inconvénient, auquel les journaux, malgré la diversité de leurs matières, ne sauraient remédier, que nous avons fondé, avec le concours des savants les plus autorisés, un recueil de Monographies dont le titre, *l'Œuvre médico-chirurgicale*, nous paraît bien indiquer le but et la portée.

Nous publions, aussi souvent qu'il est nécessaire, des fascicules de 30 à 40 pages dont chacun résume et met au point une question médicale à l'ordre du jour, et cela de telle sorte qu'aucune ne puisse être omise au moment opportun.

## CONDITIONS DE LA PUBLICATION

Chaque monographie est vendue séparément. . . . . 1 fr. 25

Il est accepté des abonnements pour une série de 10 Monographies au prix à forfait et payable d'avance de 10 francs pour la France et 12 francs pour l'étranger (port compris).

## MONOGRAPHIES PUBLIÉES

- N<sup>o</sup> 1. **L'Appendicite**, par le D<sup>r</sup> FÉLIX LEGUEU, chirurgien des hôpitaux (*épuisé*).  
 N<sup>o</sup> 2. **Le Traitement du mal de Pott**, par le D<sup>r</sup> A. CHÉVAULT, de Paris.  
 N<sup>o</sup> 3. **Le Lavage du Sang**, par le D<sup>r</sup> LEJARS, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux, membre de la Société de chirurgie.  
 N<sup>o</sup> 4. **L'hérédité normale et pathologique**, par le D<sup>r</sup> CH. DEBIERRE, professeur d'anatomie à l'Université de Lille.  
 N<sup>o</sup> 5. **L'Alcoolisme**, par le D<sup>r</sup> JAQUET, privat-docent à l'Université de Bâle.  
 N<sup>o</sup> 6. **Physiologie et pathologie des sécrétions gastriques**, par le D<sup>r</sup> A. VERHAEGEN, assistant à la Clinique médicale de Louvain.  
 N<sup>o</sup> 7. **L'Eczéma**, par le D<sup>r</sup> LEREDDE, chef de laboratoire, assistant de consultation à l'hôpital Saint-Louis.  
 N<sup>o</sup> 8. **La Fièvre jaune**, par le D<sup>r</sup> SANARELLI, directeur de l'Institut d'hygiène expérimentale de Montévidéo.  
 N<sup>o</sup> 9. **La Tuberculose du rein**, par le D<sup>r</sup> TUFFIER, professeur agrégé, chirurgien de l'hôpital de la Pitié.  
 N<sup>o</sup> 10. **L'Opothérapie. Traitement de certaines maladies par des extraits d'organes animaux**, par A. GILBERT, professeur agrégé, chef du laboratoire de thérapeutique à la Faculté de médecine de Paris, et P. CARNOT, docteur ès sciences, ancien interne des hôpitaux de Paris.  
 N<sup>o</sup> 11. **Les Paralysies générales progressives**, par le D<sup>r</sup> KLIPPEL, médecin des hôpitaux de Paris.  
 N<sup>o</sup> 12. **Le Myxœdème**, par le D<sup>r</sup> THIBERGE, médecin de l'hôpital de la Pitié.  
 N<sup>o</sup> 13. **La Néphrite des Saturniens**, par le D<sup>r</sup> H. LAVRAND, professeur à la Faculté catholique de Lille.  
 N<sup>o</sup> 14. **Le Traitement de la Syphilis**, par le D<sup>r</sup> E. GAUCHER, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.  
 N<sup>o</sup> 15. **Le Pronostic des tumeurs basé sur la recherche du glycogène**, par le D<sup>r</sup> A. BRAULT, médecin de l'hôpital Tenon.  
 N<sup>o</sup> 16. **La Kinésithérapie gynécologique** (*Traitement des maladies des femmes par le massage et la gymnastique*), par le D<sup>r</sup> H. STAFFER, ancien chef de clinique de la Faculté de Paris.  
 N<sup>o</sup> 17. **De la gastro entérite aiguë des nourrissons** (*Pathogénie et étologie*), par A. LESAGE, médecin des hôpitaux de Paris.  
 N<sup>o</sup> 18. **Traitement de l'Appendicite**, par FÉLIX LEGUEU, professeur agrégé, chirurgien des hôpitaux.

- Leçons sur les Maladies nerveuses.** *Deuxième série :*  
**Hôpital Saint-Antoine**, par E. BRISSAUD, professeur à la  
 Faculté de médecine de Paris, médecin de l'hôpital Saint-Antoine,  
 recueillies et publiées par Henry MEIGE. 1 volume grand in-8°  
 avec 165 figures dans le texte . . . . . 15 fr.
- Précis d'anatomie pathologique**, par L. BARD, profes-  
 seur à la Faculté de médecine de l'Université de Lyon, médecin de  
 l'Hôtel-Dieu. *Deuxième édition, revue et augmentée*, avec 125 figures  
 dans le texte. 1 volume in-16 diamant, de XII-804 pages, cartonné  
 toile, tranches rouges . . . . . 7 fr. 50
- Traité d'Ophthalmoscopie**, par Étienne ROLLET, profes-  
 seur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien des hôpitaux de  
 Lyon. 1 volume in-8° avec 50 photographies en couleurs et 75 fi-  
 gures dans le texte, cartonné toile, tranches rouges. . . . . 9 fr.
- Traité pratique de la Tuberculose pulmonaire**,  
 par le Dr P. BOUILLET, membre de la ligue contre la tuberculose.  
 1 volume in-12. . . . . 4 fr.
- Emplois thérapeutiques de l'Acide cacodylique**  
**et de ses dérivés**, par Armand GAUTIER, de l'Institut,  
 membre de l'Académie de médecine, professeur à la Faculté de  
 médecine de Paris. 1 brochure in-8° . . . . . 1 fr. 50
- Hygiène de l'Allaitement** : Allaitement au sein ; allai-  
 tement artificiel ; allaitement mixte ; sevrage, par le Dr Henri de  
 ROTHSCHILD, ancien externe des hôpitaux de Paris, lauréat de  
 la Faculté de médecine. 1 volume in-8°, avec figures dans le  
 texte. . . . . 1 fr. 50
- Les Enfants assistés de France**, par Henri MONOD, con-  
 seiller d'État, directeur de l'Assistance et de l'Hygiène publiques,  
 membre de l'Académie de médecine. 1 volume in-8° . . . . . 3 fr.
- Consultations médicales sur quelques maladies**  
**fréquentes.** *Quatrième édition, revue et considérablement*  
*augmentée*, suivie de quelques principes de Déontologie médi-  
 cale et précédée de quelques règles pour l'examen des malades,  
 par le Dr J. GRASSET, professeur de clinique médicale à l'Univer-  
 sité de Montpellier, correspondant de l'Académie de médecine.  
 1 volume in-16, reliure souple, peau pleine. . . . . 4 fr. 50

**Traité de la Cystostomie sus-pubienne chez les prostatiques. Création d'un urèthre hypogastrique : application de cette méthode aux diverses affections des voies urinaires,** par Antonin PONCET, professeur de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon, ex-chirurgien en chef de l'Hôtel-Dieu, membre correspondant de l'Académie de médecine, et Xavier DELORE, chef de clinique chirurgicale à l'Université de Lyon. 1 volume in-8°, avec 42 figures dans le texte. . . . . 8 fr.

**Traité clinique de l'Actinomyose humaine, des pseudo-Actinomyoses et de la Botryomyose,** par le professeur A. PONCET et L. BÉRARD, chef de clinique à la Faculté de médecine de Lyon, ancien interne des hôpitaux. 1 volume in-8°, avec 45 figures dans le texte et 4 planches hors texte en couleurs. . . . . 12 fr.

**Traité des maladies chirurgicales d'origine congénitale,** par le Dr E. KIRMISSON, professeur agrégé à la Faculté de médecine, chirurgien de l'hôpital Trousseau, membre de la Société de Chirurgie. 1 volume grand in-8° avec 311 figures dans le texte et 2 planches en couleurs. . . . . 15 fr.

**Chirurgie opératoire de l'Oreille moyenne,** par A. BROCA, chirurgien de l'hôpital Trousseau, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. 1 volume in-8° avec 98 figures dans le texte. . . . . 3 fr. 50

**Manuel de Pathologie externe. Tome III. Maladies des régions : Cou, Poitrine, Abdomen,** par J.-J. PEYROT, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, membre de la Société de chirurgie. Sixième édition, entièrement refondue, avec figures dans le texte. 1 volume in-8°. . . . . 10 fr.

**Cliniques chirurgicales de l'Hôtel-Dieu,** par Simon DUPLAY, professeur de clinique chirurgicale à la Faculté de médecine de Paris, membre de l'Académie de médecine, chirurgien de l'Hôtel-Dieu, recueillies et publiées par les Drs Maurice GAZIN, chef de clinique chirurgicale à l'Hôtel-Dieu, et S. CLADO, chef des travaux gynécologiques. Deuxième série. 1 volume grand in-8° avec figures. . . . . 8 fr.

## Bibliothèque

## d'Hygiène thérapeutique

DIRIGÉE PAR

## Le Professeur PROUST

Membre de l'Académie de médecine, Médecin de l'Hôtel-Dieu,  
Inspecteur général des Services sanitaires.

Chaque ouvrage forme un volume in-16, cartonné toile, tranches rouges  
et est vendu séparément : 4 fr.

Chacun des volumes de cette collection n'est consacré qu'à une seule maladie ou à un seul groupe de maladies. Grâce à leur format, ils sont d'un maniement commode. D'un autre côté, en accordant un volume spécial à chacun des grands sujets d'hygiène thérapeutique, il a été facile de donner à leur développement toute l'étendue nécessaire.

L'hygiène thérapeutique s'appuie directement sur la pathogénie ; elle doit en être la conclusion logique et naturelle. La genèse des maladies sera donc étudiée tout d'abord. On se préoccupera moins d'être absolument complet que d'être clair. On ne cherchera pas à tracer un historique savant, à faire preuve de brillante érudition, à encombrer le texte de citations bibliographiques. On s'efforcera de n'exposer que les données importantes de pathogénie et d'hygiène thérapeutique et à les mettre en lumière.

## VOLUMES PARUS

- L'Hygiène du Goutteux**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène de l'Obèse**, par le professeur PROUST et A. MATHIEU, médecin de l'hôpital Andral.
- L'Hygiène des Asthmatiques**, par E. BRISSAUD, professeur agrégé, médecin de l'hôpital Saint-Antoine.
- L'Hygiène du Syphilitique**, par H. BOURGES, préparateur au laboratoire d'hygiène de la Faculté de médecine.
- Hygiène et thérapeutique thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des hôpitaux de Paris.
- Les Cures thermales**, par G. DELFAU, ancien interne des Hôpitaux de Paris.
- L'Hygiène du Neurasthénique**, par le professeur PROUST et G. BALLEZ, professeur agrégé, médecin des hôpitaux de Paris.
- L'Hygiène des Albuminuriques**, par le D<sup>r</sup> SPRINGER, ancien interne des hôpitaux de Paris, chef de laboratoire de la Faculté de médecine à la Clinique médicale de l'hôpital de la Charité.
- L'Hygiène du Tuberculeux**, par le D<sup>r</sup> CHUQUET, ancien interne des hôpitaux de Paris, avec une introduction du D<sup>r</sup> DAREMBERG, membre correspondant de l'Académie de médecine.
- Hygiène et thérapeutique des maladies de la Bouche**, par le D<sup>r</sup> CRUET, dentiste des hôpitaux de Paris, avec une préface de M. le professeur LANNE-  
LONGUE, membre de l'Institut.
- Hygiène des maladies du Cœur**, par le D<sup>r</sup> VAQUEZ, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, médecin des hôpitaux, avec une préface du professeur POTAIN.
- Hygiène du Diabétique**, par A. PROUST et A. MATHIEU.

## VOLUMES EN PRÉPARATION

- L'Hygiène des Dyspeptiques**, par le D<sup>r</sup> LINOSSIER.
- Hygiène thérapeutique des maladies de la peau**, par le D<sup>r</sup> THIBIERGE

---

 PETITE BIBLIOTHÈQUE DE " LA NATURE "
 

---

**Recettes et Procédés utiles**, recueillis par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Neuvième édition*.

**Recettes et Procédés utiles. Deuxième série : La Science pratique**, par Gaston TISSANDIER. *Cinquième édition*, avec figures dans le texte.

**Nouvelles Recettes utiles et Appareils pratiques. Troisième série**, par Gaston TISSANDIER. *Troisième édition*, avec 91 figures dans le texte.

**Recettes et Procédés utiles. Quatrième série**, par Gaston TISSANDIER. *Deuxième édition*, avec 38 figures dans le texte.

**Recettes et Procédés utiles. Cinquième série**, par J. LAFFARGUE, secrétaire de la rédaction de *la Nature*. Avec figures dans le texte.

Chacun de ces volumes in-18 est vendu séparément

Broché . . . . . 2 fr. 25 | Cartonné toile . . . . . 3 fr.

---

**La Physique sans appareils et la Chimie sans laboratoire**, par Gaston TISSANDIER, rédacteur en chef de *la Nature*. *Septième édition des Récréations scientifiques. Ouvrage couronné par l'Académie (Prix Montyon)*. Un volume in-8° avec nombreuses figures dans le texte. Broché, 3 fr. Cartonné toile, 4 fr.

---

## Dictionnaire usuel des Sciences médicales

PAR MM.

DECHAMBRE, MATHIAS DUVAL, LEREBoullet

Membres de l'Académie de médecine.

**TROISIÈME ÉDITION, REVUE ET COMPLÉTÉE**

1 vol. gr. in-8° de 1.800 pages, avec 450 fig., relié toile. 25 fr.

Ce dictionnaire usuel s'adresse à la fois aux médecins et aux gens du monde. Les premiers y trouveront aisément, à propos de chaque maladie, l'exposé de tout ce qu'il est essentiel de connaître pour assurer, dans les cas difficiles, un diagnostic précis. Les gens du monde se familiariseront avec les noms souvent barbares que l'on donne aux symptômes morbides et aux remèdes employés pour les combattre. En attendant le médecin, ils pourront parer aux premiers accidents, et, en cas d'urgence, assurer les premiers secours.

# La Photographie Française

REVUE MENSUELLE ILLUSTRÉE

*des Applications de la Photographie à la Science, à l'Art  
et à l'Industrie.*

Louis GASTINE, DIRECTEUR

---

TIRÉE sur beau papier de luxe, abondamment illustrée de magnifiques phototypies et de simili-gravures hors texte, ainsi que d'une foule de reproductions de tous genres intercalées dans le texte, **LA PHOTOGRAPHIE FRANÇAISE** est le journal le plus lu et le moins cher de tous les véritables journaux de photographie.

C'est un organe absolument indépendant, ouvert à toutes les communications intéressantes et fait dans un esprit absolument libéral pour contribuer au progrès de la photographie de la façon la plus élevée.

**La PHOTOGRAPHIE FRANÇAISE** peut être mise dans toutes les mains. En dehors de ses chroniques d'actualité illustrées, **LA PHOTOGRAPHIE FRANÇAISE** publie des articles de fond sur toutes les plus récentes applications de la photographie à la science, à l'art et à l'industrie; des **relations de voyage**, des **nouvelles** et des **romans** illustrés par la photographie. — Elle rend compte de toutes les **nouvelles créations d'appareils et de produits photographiques**. — Elle signale tous les **procédés**, les **nouvelles recettes**; les **nouvelles formules**, les **nouveaux brevets** photographiques et publie dans ses **Échos** toutes les **informations** capables, à un titre quelconque, d'intéresser ceux qui s'occupent de photographie. Chaque numéro contient une **Revue** de tous les journaux de photographie. — Enfin, elle mentionne tous les **Concours**, les **Expositions**, les **excursions**, **Congrès** et **Conférences** photographiques ainsi que les travaux des Sociétés françaises et étrangères, sans préjudice des articles qu'elle consacre à la vulgarisation des innombrables applications de la photographie par de véritables traités pratiques sur tous les travaux spéciaux de cet art.

C'est un journal technique, mais rédigé de façon à être compris par les lecteurs les plus étrangers aux choses photographiques et dont la lecture est **très attrayante** parce que chaque numéro contient une part considérable de **Variétés littéraires, artistiques, industrielles et scientifiques** que tout le monde peut apprécier.

---

## ABONNEMENTS :

UN AN. — PARIS, 6 fr. 50. — PROVINCE, 7 fr. — ÉTRANGER, 8 fr.

*Prix spéciaux pour les abonnés de LA NATURE*

Paris : 5 fr. — Départ. : 5 fr. 50. — Étranger : 7 fr.

*Envoi de numéros spécimens à toute personne qui en fait la demande.*

# Traité de Zoologie

Par **Edmond PERRIER**

Membre de l'Institut et de l'Académie de médecine,  
Professeur au Muséum d'Histoire Naturelle.

**VIENT DE PARAÎTRE**

## FASCICULE V

*Amphioxus — Tuniciers*

1 vol. gr. in-8° de 221 pages avec 97 figures dans le texte. **6 fr.**

### ONT DÉJÀ PARU :

- FASCICULE I : **Zoologie générale.** 1 vol. gr. in-8° de 412 p. avec 458 figures dans le texte. **12 fr.**  
 FASCICULE II : **Protozoaires et Phytozoaires.** 1 vol. gr. in-8° de 452 p., avec 243 figures. **10 fr.**  
 FASCICULE III : **Arthropodes.** 1 vol. gr. in-8° de 480 pages, avec 278 figures. **8 fr.**  
 Ces trois fascicules réunis forment la première partie. 1 vol. in-8° de 1344 pages, avec 980 figures. **30 fr.**  
 FASCICULE IV : **Vers et Mollusques.** 1 vol. gr. in-8° de 792 pages, avec 566 figures dans le texte. **16 fr.**

**VIENT DE PARAÎTRE**

# COURS ÉLÉMENTAIRE DE ZOOLOGIE

Par **Rémy PERRIER**

Maître de conférences à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris,  
Chargé du Cours de Zoologie

Pour le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles.

1 vol. in-8° de 774 pages avec 693 figures. Relié toile : **10 fr.**

Ce livre s'adresse à tous ceux qu'intéresse l'étude des sciences naturelles et des lois de l'évolution des êtres vivants. A notre époque les naturalistes ne se contentent plus de moissonner des faits; ils cherchent à coordonner ces faits, à connaître leur raison d'être, à les expliquer : l'histoire naturelle a, de nos jours, fait place aux sciences naturelles. Il importe à tous, aux futurs médecins, aux philosophes, de connaître, dans leurs grandes lignes, ces théories explicatives, ces lois générales de la Biologie. C'est pourquoi M. Rémy Perrier leur a fait une large place; sans négliger les descriptions des divers types d'animaux, l'auteur insiste particulièrement sur les faits qui peuvent mettre en lumière leurs rapports réciproques, leur parenté mutuelle, qui permettent de dresser leur arbre généalogique. Il tâche de faire surtout ressortir les lois générales de la Zoologie, dont l'exposé est fait dans les premières pages du livre, et dont les applications sont indiquées dans le corps de l'ouvrage.

L'ouvrage est richement illustré : il ne comporte pas moins de 693 figures, comprenant ensemble plus de 1100 dessins. En somme, ce livre comble une lacune importante. Il donne un résumé précis de l'état actuel de la Zoologie moderne, et convient à tous ceux qui ne peuvent aborder l'étude des grands traités de Zoologie.

VIENT DE PARAÎTRE

LA

# Distribution d'Énergie Électrique EN ALLEMAGNE

PAR

**Charles BOS**

Député de la Seine  
Ancien Conseiller municipal de Paris  
Ancien Rapporteur des questions  
d'énergie électrique à l'Hôtel de Ville.

**J. LAFFARGUE**

Ingénieur-Electricien  
Licencié ès sciences Physiques  
Attaché au Service Municipal  
d'Électricité de la Ville de Paris.

---

*Un beau volume très grand in-8°, illustré de 203 planches et figures  
avec de nombreux tableaux.*

Relié toile. . . . . 22 fr.

---

Cet ouvrage a été écrit à la suite d'un voyage en Allemagne, effectué par les auteurs, pour se rendre compte sur place des distributions d'énergie électrique existantes, soit pour l'alimentation de lampes à arc, à incandescence, moteurs électriques, soit pour la traction électrique. Les auteurs relatent tout ce qu'ils ont pu observer d'intéressant dans leur voyage à travers les grandes villes d'Allemagne : Francfort, Düsseldorf, Hambourg, Cologne, Berlin, Leipzig, Munich, etc., etc. Ils donnent la description des stations centrales, ainsi que les résultats d'exploitation obtenus depuis plusieurs années. Des chapitres spéciaux sont consacrés aux installations de traction électrique, aux renseignements sur les canalisations, aux appareils d'utilisation, aux règlements concernant les installations, etc., etc. C'est en résumé un ouvrage complet sur la distribution de l'énergie électrique en Allemagne; muni d'une élégante reliure, brillamment illustré de planches en phototypie, et de gravures dans le texte qui en font un véritable album, il a sa place marquée dans la bibliothèque de tout ingénieur electricien soucieux de se tenir au courant des progrès de la science.

(*La Revue Municipale*, 8 juillet 1899.)

---

Paris. — L. MARETHEUX, imprimeur, 1, rue Cassotte. — 16251.



# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

DIRIGÉE PAR M. LÉAUTÉ, MEMBRE DE L'INSTITUT

Collection de 300 volumes petit in-8 (24 volumes publiés par an)

CHAQUE VOLUME SE VEND SÉPARÉMENT : BROCHÉ, 2 FR. 50; CARTONNÉ, 3 FR.

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

- PICOU. — Distribution de l'électricité. (2 vol.). — Canalisations électriques.
- A. GOULLY. — Air comprimé ou rarefié. — Géométrie descriptive (3 vol.).
- DWELSHAUVERS-DERY. — Machine à vapeur. — I. Calorimétrie. — II. Dynamique.
- A. MADAMET. — Tiroirs et distributeurs de vapeur. — Déteinte variable de la vapeur. — Épures de régulation.
- M. DE LA SOURCE. — Analyse des vins.
- ALHEILIG. — I. Travail des bois. — II. Corderie. — III. Construction et résistance des machines à vapeur.
- AIMÉ WITZ. — I. Thermodynamique. — II. Les moteurs thermiques.
- LINDET. — La bière.
- SAUVAGE. — Moteurs à vapeur.
- LE CHATELIER. — Le grisou.
- DEDEBOUT. — Appareils d'essai des moteurs à vapeur.
- CRONEAU. — I. Canon, torpilles et cuirasse. — II. Construction du navire.
- H. GAUTIER. — Essais d'or et d'argent.
- BERTIN. — État de la marine de guerre.
- BERTHELOT. — Calorimétrie chimique.
- DE VIARIS. — L'art de chiffrer et déchiffrer les dépêches secrètes.
- GUILLAUME. — Unités et étalons.
- WIDMANN. — Principes de la machine à vapeur.
- MINEL (P.). — Électricité industrielle. (2 vol.). — Électricité appliquée à la marine. — Régularisation des moteurs des machines électriques.
- HERBERT. — Boissons falsifiées.
- NAUDIN. — Fabrication des vernis.
- SINIGAGLIA. — Accidents de chaudières.
- VERMAND. — Moteurs à gaz et à pétrole.
- BLOCH. — Eau sous pression.
- DE MARCHENA. — Machines frigorifiques (2 vol.).
- PRUD'HOMME. — Teinture et impression.
- SOREL. — I. La rectification de l'alcool. — II. La distillation.
- DE BILLY. — Fabrication de la fonte.
- HENNEBERT (C). — I. La fortification. — II. Les torpilles sèches. — III. Bouches à feu. — IV. Attaque des places. — V. Travaux de campagne. — VI. Communications militaires.
- CASPARI. — Chronomètres de marine.

### Section du Biologiste

- FAISANS. — Maladies des organes respiratoires.
- MAGNAN et SÉRIEUX. — I. Le délire chronique. — II. La paralysie générale.
- AYCARD. — I. Séméiologie générale. — II. Menstruation et fécondation.
- G. WEISS. — Electro-physiologie.
- BAZY. — Maladies des voies urinaires. (2 vol.).
- TROUSSEAU. — Hygiène de l'œil.
- PERE. — Epilepsie.
- LAVÉRAN. — Paludisme.
- POLIN et LABIT. — Aliments suspects.
- BERGONIE. — Physique du physiologiste et de l'étudiant en médecine.
- MIGNIN. — I. Les acariens parasites. — II. La faune des cadavres.
- DEMELIN. — Anatomie obstétricale.
- TH. SCHLÖSSING fils. — Chimie agricole.
- CUÉNOT. — I. Les moyens de défense dans la série animale. — II. L'influence du milieu sur les animaux.
- A. OLIVIER. — L'accouchement normal.
- BERGÉ. — Guide de l'étudiant à l'hôpital.
- CHARBIN. — Poisons de l'organisme (3 v.).
- ROGER. — Physiologie du foie.
- BROCC et JACQUET. — Précis élémentaire de dermatologie (5 vol.).
- HANOT. — De l'endocardite aiguë.
- DE BRUN. — Maladies des pays chauds. (2 vol.).
- BROCA. — Tumeurs blanches des membres chez l'enfant.
- DE CAZAL ET CATRIN. — Médecine légale militaire.
- LAPERSONNE (DE). — Maladies des paupières.
- KÖHLER. — Applications de la photographie aux Sciences naturelles.
- BEAUREGARD. — Le microscope.
- LESAGE. — Le choléra.
- LANNELONGUE. — La tuberculose chirurgicale.
- CORNEVIN. — Production du lait.
- J. CHATIN. — Anatomie comparée (4 v.).
- CASTEX. — Hygiène de la voix.
- MERKLEN. — Maladies du cœur.
- G. ROCHÉ. — Les grandes pêches maritimes modernes de la France.
- OLLIER. — I. Résections sous-périostées. — II. Résections des grandes articulations.

# ENCYCLOPÉDIE SCIENTIFIQUE DES AIDE-MÉMOIRE

## Ouvrages parus

### Section de l'Ingénieur

LOUIS JACQUET. — La fabrication des eaux-de-vie.  
 DUDEBOUT et CRONAU. — Appareils accessoires des chaudières à vapeur.  
 C. BOURLET. — Bicycles et bicyclettes.  
 H. LAUTÉ et A. BÉRARD. — Transmissions par câbles métalliques.  
 HATT. — Les marées.  
 H. LAURENT. — I. Théorie des jeux de hasard. — II. Assurances sur la vie. — III. Opérations financières.  
 C. VALLIER. — Balistique (2 vol.). — Projectiles. Fusées. Cuirasses (2 vol.)  
 LÉLOUTRE. — Le fonctionnement des machines à vapeur.  
 DARIÉS. — Cubature des terrasses. — Conduites d'eau.  
 SIDERSKY. — I. Polarisation et saccharimétrie. — II. Constantes physiques.  
 NIEWINGLOWSKI. — Applications scientifiques et industrielles de la photographie (2 vol.).  
 ROCQUES (X.). — Alcools et eaux-de-vie.  
 MOISSARD. — Topographie.  
 BOURSAULT. — Calcul du temps de pose.  
 SEGUÏLA. — Les tramways.  
 LEFFÈRE (J.). — I. La spectroscopie. — II. La spectrométrie. — III. Éclairage électrique. — IV. Éclairage aux gaz, aux huiles, aux acides gras.  
 BARRIOT (E.). — Distillation des bois.  
 MOISSAN et OUVRARD. — Le nickel.  
 URBAIN. — Les succédanés du chiffon en papeterie.  
 LOPPE. — I. Accumulateurs électriques. — II. Transformateurs de tension.  
 ARIÉS. — I. Chaleur et énergie. — II. Thermodynamique.  
 FABRY. — Piles électriques.  
 HENRIET. — Les gaz de l'atmosphère.  
 DUMONT. — Electromoteurs. — Automobiles sur rails.  
 MINET (A.). — I. L'électro-metallurgie. — II. Les fours électriques. — III. L'électro-chimie. — IV. L'électrolyse.  
 DUFOUR. — Tracé d'un chemin de fer.  
 MIRON (F.). — Les huiles minérales.  
 BORNETQUE. — Armement portatif.  
 LAVERGNE. — Les turbines.  
 PERISSÉ. — Automobiles sur routes.  
 LECORNU. — Régularisation du mouvement dans les machines.  
 LE VERRIER. — La fonderie.  
 SKYRIG. — Statique graphique (2 vol.).  
 LAURENT (P.). — Décalassement des bouches à feu. — Résistance des bouches à feu.  
 JACBERT. — L'industrie du goudron de houille.

### Section du Biologiste

LETULLE. — Pus et suppuration.  
 CRITZMAN. — Le cancer. — La goutte.  
 ARMAND GAUTIER. — La chimie de la cellule vivante.  
 SÉGLAS. — Le délire des négations.  
 STANISLAS MEUNIER. — Les météorites.  
 GREHANT. — Les gaz du sang.  
 NOCARD. — Les tuberculoses animales et la tuberculose humaine.  
 MOUSSOUS. — Maladies congénitales du cœur.  
 BERTHAULT. — Les prairies (3 vol.).  
 TROCESSART. — Parasites des habitations humaines.  
 LAMY. — Syphilis des centres nerveux.  
 RECLUS. — La cocaïne en chirurgie.  
 THOULET. — Océanographie pratique.  
 HOUBAILLE. — Météorologie agricole.  
 VICTOR MEUNIER. — Sélection et perfectionnement animal.  
 HÉNOQUE. — Spectroscopie biol.  
 GALIPPE et BARRE. — Le pain (2 v.).  
 LE DANTEC. — I. La matière vivante. — II. La bactériologie charbonneuse. — III. La forme spécifique.  
 L'ILOTE. — Analyse des engrais.  
 LARBALETRIER. — Les tourteaux. — Résidus industriels employés comme engrais (2 v.). — Beurre et margarine.  
 LE DANTEC et BÉRARD. — Les sporozoaires.  
 DEMMLER. — Soins aux malades.  
 DALLEMAGNE. — Etudes sur la criminalité (3 vol.). — Etudes sur la volonté (3 vol.).  
 BRAULT. — Des artérites (2 vol.).  
 RAVAZ. — Reconstitution du vignoble.  
 EHLERS. — L'ergotisme.  
 BONNIER. — L'oreille (5 vol.).  
 DESMOULINS. — Conservation des produits et denrées agricoles.  
 LOVERDO. — Le ver à soie.  
 DUBREUILH et BEILLE. — Les parasites animaux de la peau humaine.  
 KAYSER. — Les levures.  
 COLLET. — Troubles auditifs des maladies nerveuses.  
 LOUBIÉ. — Essences forestières (2 vol.).  
 MONOD. — L'appendicite.  
 DELOBEL et COZETTE. — La vaccine.  
 WURTZ. — Technique bactériologique.  
 BAU Y. — L'occlusion intestinale.  
 LAULANIE. — Énergétique musculaire.  
 MALPEAU. — Culture de la pomme de terre.  
 GIRAudeau. — Péricardites.  
 BERTHELOT (M.). — Chaleur animale (2 vol.).