

La pression comme supplément de la température dans le phénomène de l'inflammation.

(Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles, pp. 257-261, 1901.)

Les réactions réalisées jusqu'à présent, sous l'influence de la pression, au moyen de corps solides en poudre, étaient caractérisées par une grande lenteur de l'acte chimique. La combinaison des corps mêlés n'avait lieu d'abord, comme on devait s'y attendre, qu'à la surface de contact des grains des poudres et ne gagnait, ensuite, la profondeur qu'à la faveur d'une *diffusion*; celle-ci est extrêmement lente, comme on le sait, dans les corps solides. En broyant le produit obtenu en premier lieu et en soumettant la poudre à une nouvelle compression, on augmentait beaucoup la proportion du corps composé. En répétant les opérations un certain nombre de fois, on arrivait alors, en quelques heures, à un résultat satisfaisant.

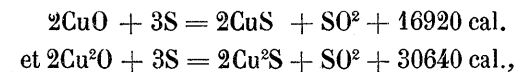
La conséquence naturelle de cette lenteur de la réaction a été que, dans aucun cas, il n'a pu se produire une élévation de la température suffisante pour permettre l'achèvement spontané de la combinaison. Ainsi, par exemple, bien que le cuivre en poudre passe complètement à l'état de sulfure quand, après l'avoir mêlé intimement à du soufre, on le chauffe en vase clos, le produit obtenu, à froid, par la compression seule, renferme toujours du cuivre non sulfuré, alors même que l'on emploie du soufre en excès. Ce cuivre libre ne disparaît que si le nombre des compressions successives est multiplié suffisamment. En un mot, la chaleur, réalisée pendant la combinaison des éléments, se dissipe; son intensité ne grandissant pas, la température d'inflammation, ou le point de réaction proprement dit, n'est jamais atteint.

Ces réactions sous pression doivent donc être rangées à côté des phénomènes de *combustion lente*, dans lesquels la chaleur de réaction, grâce à des circonstances particulières, ne se réalise pas assez rapidement pour provoquer une élévation de température entraînant la *combustion vive*.

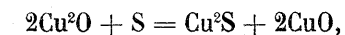
Partant de ce qui vient d'être rappelé, je me suis demandé s'il était possible de produire aussi la combustion lente du soufre ou d'autres éléments sous l'influence de la pression. Un résultat positif eût prouvé, d'une façon générale, que ce que l'on a nommé le *point d'inflammation d'un corps* ne marque vraiment pas la fin de la région en dessous de laquelle l'acte chimique ne s'accomplit plus, mais seulement la limite de vivacité de cet acte.

Je me propose de faire connaître brièvement ce que l'expérience a montré à cet égard jusqu'aujourd'hui, car le résultat, comme c'est le plus souvent le cas, ne répond pas complètement à ce que l'on pouvait attendre.

L'expérience à réaliser, savoir la combustion du soufre, ne pouvait se faire, évidemment, en comprimant du *soufre* et de l'*oxygène gazeux*; il est inutile de relever les obstacles que rencontrerait cette façon d'opérer. J'ai donc comprimé du soufre en poudre, au contact d'oxydes métalliques choisis de façon que la substitution du soufre à l'oxygène de l'oxyde, ainsi que la formation de SO_2 correspondant, représentent une *réaction exothermique*. Les oxydes de cuivre remplissent cette condition. On a en effet :



en prenant les nombres de Thomsen comme base du calcul (*). A la vérité, la réaction du soufre avec ces oxydes pouvait conduire à d'autres produits que ceux figurant dans les équations précédentes. On pouvait avoir, par exemple,



(*) $(\text{Cu}, \text{O}) = 47160 \text{ cal.}; (\text{Cu}^2, \text{S}) = 20270;$
 $(\text{Cu}_2, \text{O}) = 40810 \text{ cal.}; (\text{S}, \text{O}^2) = 71720.$
 $(\text{Cu}, \text{S}) = 9760;$

parce que la compression favorise la formation des systèmes les plus denses. Dans l'exemple précédent, la somme des volumes moléculaires des corps donne, dans chaque membre de l'équation, respectivement :

$$\frac{2 \times 23.66 + 15.54}{62.86} > \frac{28.31 + 2 \times 12.35}{53.01},$$

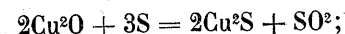
c'est-à-dire que le système de corps du second membre est moins volumineux que celui du premier. L'expérience a montré qu'il n'y a cependant pas trace de cette réaction, comme on va le voir.

Un mélange intime de $2\text{CuO} + 3\text{S}$, passé plusieurs fois à travers une étamine de soie afin de lui donner autant d'homogénéité que possible, a été comprimé jusqu'à la dernière limite que me permettait d'atteindre mon compresseur. On peut estimer la pression qu'il a supportée à près de 10000 atmosphères. La poudre, brunâtre à l'origine, s'est moulée en un cylindre noir, très solide, mais il ne s'est guère produit de réaction chimique, même après une durée de compression de vingt-quatre heures. En traitant un fragment pulvérisé du cylindre par de l'acide chlorhydrique en vue d'éliminer CuO , le soufre libre a apparu. Après lavage et dessiccation, il a été volatilisé dans un tube et il n'a laissé qu'un résidu si faible de sulfure de cuivre qu'on ne peut conclure avec certitude à une réaction. Je n'insisterai donc pas sur ce résultat négatif, d'autant plus que nous aurons à le reprendre plus loin.

Tout autre a été le résultat de la compression de l'oxyde cuivreux mêlé de soufre ($\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}$). Le nécessaire avait été fait également pour que le mélange fût aussi intime que possible.

La pression a été donnée, comme toujours d'ailleurs, avec une grande lenteur, en évitant les *à-coups*, afin de ne pas provoquer une élévation de la température. Si je répète la chose, c'est qu'elle a ici une importance particulière, comme on va le voir. La descente du piston du compresseur était réglée à l'aide de la vis de l'appareil, de façon à n'avancer que d'un peu plus d'un millimètre par minute. L'élévation de la température due à la compression ou au frottement est, dans ces conditions, absolument insensible. Les choses étant ainsi disposées, lorsque la pression supportée par le mélange atteint alors

environ 8000 atmosphères, un violent craquement se fait entendre : la résistance du piston à la descente est comme supprimée pendant un instant et il se dégage des joints de l'appareil un souffle d'*anhydride sulfureux* (SO_2). L'appareil, immédiatement ouvert, laisse voir un cylindre compact, noir, dur, parfaitement homogène. La température, estimée au toucher, pouvait être d'une cinquantaine de degrés. L'analyse fit reconnaître que ce cylindre est formé, quantitativement, de sulfure cuivreux Cu_2S , sans trace d'oxyde libre. La réaction chimique a donc eu lieu suivant



le départ de SO_2 , formé aux dépens d'une partie des éléments, a laissé un *vide* qui a causé la chute brusque du piston et le craquement qui s'est fait entendre.

En d'autres termes, la réaction de $2\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}$ s'est produite dans toute la masse de la matière, au même moment, sitôt que les éléments se sont trouvés suffisamment rapprochés par la compression. La chaleur de la réaction, réalisée en un temps très court, n'a pu se dissiper; elle a élevé la température au moins jusqu'au point d'inflammation de $2\text{CuO} + \text{S}$, de sorte que la réaction s'est achevée *vivement*, comme dans les conditions ordinaires.

La pression a donc produit, ici, le même effet qu'une inflammation. Il est sans doute permis de dire que la compression peut remplacer, dans une certaine mesure, l'élévation de la température pour *amorcer* la réaction. Si cette remarque est fondée, le point d'inflammation des combustibles devra être véritablement regardé comme dépendant de la pression, c'est-à-dire de la densité ou de la masse active du comburant. Le soufre, par exemple, qui s'enflamme, dans les conditions ordinaires, vers 250° , pourrait prendre feu à la température ordinaire, si l'oxygène était rendu suffisamment *massif* par une compression assez forte.

Pour connaître, autant que possible, dans quelle mesure la pression avait suppléé la température dans la réaction précédente, j'ai déterminé le point de réaction du mélange $2\text{Cu}_2\text{O} + 3\text{S}$ sous la pression ordinaire. A cet effet, j'en ai disposé un petit tas sur du mercure qu'on pouvait chauffer. Un thermomètre donnait la température du mercure. La combinaison du mélange eut lieu, une fois à 122° et une autre fois

à 130°; on peut regarder la température moyenne de 126° comme assez exacte.

La température du laboratoire ayant été de 25° lors des expériences, on peut dire qu'une pression d'environ 8000 atmosphères abaisse le point de réaction de $2\text{Cu}^2\text{O} + 3\text{S}$ de 126° — 25°, c'est-à-dire de près de 100°.

Enfin, pour me renseigner sur l'insuccès de la réaction de l'oxyde cuivrique avec le soufre ($2\text{CuO} + 3\text{S}$), j'ai essayé de déterminer aussi le point de réaction de ce mélange. Je ne suis pas arrivé à une donnée précise, parce que le soufre prend feu d'abord et que le mélange réagit alors à la faveur de la chaleur développée. Il est néanmoins établi que le point de réaction cherché doit être au-dessus de 250° (point d'inflammation du soufre), c'est-à-dire beaucoup au-dessus du point de réaction de l'oxyde cuivreux et du soufre ($2\text{Cu}^2\text{O} + 3\text{S}$). Il est donc à supposer que la pression devrait être beaucoup plus considérable pour produire un effet avec le mélange *cuivrique* qu'avec le mélange cuivreux et que je serai resté en dessous de la valeur utile. On remarquera d'ailleurs encore que le système $2\text{CuO} + 3\text{S}$ renferme beaucoup moins d'énergie potentielle que $2\text{Cu}^2\text{O} + 3\text{S}$: 16,920 calories contre 30,640, ou 1,8 fois moins; il est donc naturel qu'il faille un effort plus grand pour provoquer le changement chimique.

Je suis occupé de l'extension de ces expériences à d'autres systèmes chimiques, afin de vérifier la mesure dans laquelle les faits consignés dans cette note doivent être généralisés.

Liège, Institut de chimie générale,
20 septembre 1901.
