Zeitschrift: Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali

Herausgeber: Schweizerische Naturforschende Gesellschaft

Band: 98 (1916)

Artikel: Le rôle de la pression dans les phénomènes chimiques

Autor: Briner, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-90295

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 04.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Le rôle de la pression dans les phénomènes chimiques

par

le Dr E. Briner

Les phénomènes chimiques, qui se manifestent dans la Nature, que le savant étudie au laboratoire ou que le technicien utilise dans l'industrie, dépendent en général des conditions de températures et de pression. Pendant longtemps, le chimiste, qui s'était borné à observer ces phénomènes à la température ordinaire, s'est efforcé surtout de connaître ce qu'ils deviennent dans tout l'intervalle de température dont il pouvait disposer. Chaque extension de cet intervalle, dû à de nouveaux perfectionnements, a amené une ample moisson de découvertes.

Ces recherches ont été si fécondes en résultats qu'elles ont fait négliger assez longtemps l'étude de l'autre facteur, la pression. Et pourtant il y avait également lieu de se demander quelles influences exercent des variations de pression sur tous les phénomènes chimiques, observés d'habitude à la pression ordinaire ; en particulier, de fortes élévations de pression n'étaient-elles pas de nature à faire apparaître des phénomènes nouveaux.

Il est vrai de dire qu'au point de vue expérimental, ces travaux sont incontestablement plus difficiles que ceux relatifs à l'action de la température, et le chimiste a dû souvent hésiter à s'engager dans ce nouveau domaine à cause des appareils compliqués et coûteux que les recherches y nécessitent.

Grâce aux progrès de la technique expérimentale, ce champ d'investigations est devenu plus accessible et, de fait, en ces

dernières années, les essais mettant en action la pression ont été de plus en plus nombreux.

Le but de cette causerie est de passer en revue quelques travaux effectués récemment dans cette direction et vous me pardonnerez certainement si, à ce propos, je prends la liberté d'insister un peu plus sur les modestes contributions théoriques et expérimentales que nous avons pu apporter, personnellement et à l'aide de quelques collaborateurs, à l'étude de cette question. Vous me permettrez aussi de ne pas manquer ici l'occasion de manifester ma sincère gratitude à M. le professeur *Ph.-A. Guye,* dans le laboratoire duquel nos recherches ont été poursuivies et qui les a fortement encouragées, et à la Société auxiliaire des Sciences et des Arts de Genève, qui a mis généreusement à notre disposition les fonds nécessaires à l'acquisition d'un compresseur pour pressions élevées.

Sans vouloir entrer dans les détails concernant la technique des opérations sous pression, ce qui sortirait du cadre que nous nous sommes tracé, il nous paraît utile cependant de fournir à ce sujet quelques renseignements généraux. Notons d'abord que les perfectionnements réalisés ont porté sur l'obtention de pressions de plus en plus élevées et surtout sur le maintien de ces pressions suffisamment longtemps. Ce dernier point est capital, car souvent, pour se manifester ou pour permettre les mesures, l'action de la pression doit s'exercer pendant une certaine durée. Ces conditions ont pu être réalisées grâce à une étanchéité parfaite des appareils, obtenue par l'emploi de joints hermétiques, notamment de joints côniques, ou encore à l'aide de dispositifs rétablissant automatiquement la pression à sa valeur primitive, si le phénomène étudié est accompagné d'une contraction. La résistance exceptionnelle des aciers que l'on arrive à préparer maintenant est aussi, pour une grande part, dans le succès de ces travaux.

On se fera une idée plus précise des progrès accomplis dans la technique de laboratoire des hautes pressions par les recherches du savant américain Bridgman, que nous signalons ici bien qu'elles aient un caractère plutôt physique.

En opérant jusqu'à des pressions voisines de 20000 atm., cet

expérimentateur a fait toute une série de constatations des plus intéressantes, entr'autres celles-ci : Soumis à des pressions supérieures à 6000 atm., l'acide carbonique présente des points de solidification situés au-dessus de sa température critique (31°), soit de la température au-dessus de laquelle il ne peut plus exister à l'état liquide. Ainsi donc, aux températures très élevées et si la pression est suffisamment forte, l'état solide serait susceptible d'exister aussi à côté de l'état gazeux, mais à l'exclusion de l'état liquide, fait qui revêt une importance capitale pour les théories cosmogoniques. Toujours aux pressions élevées : l'eau solide, soit la glace, peut se présenter sous cinq formes allotropiques différentes ; deux nouvelles variétés du phosphore ont été caractérisées, une variété blanche préparée en soumettant le phosphore à 60° à une compression de 11000 atm., et une variété noire obtenue par action combinée d'une température de 200° et d'une pression de 12000 atm. Sous cette dernière forme, le phosphore possède des propriétés complètement différentes de celles que nous lui connaissons : il est beaucoup plus dense, bon conducteur de l'électricité et de la chaleur et il ne s'allume pas.

Il est à remarquer, cependant, que des compressions aussi élevées ne peuvent guère être mises en œuvre que pour l'étude de systèmes condensés, liquides ou solides. La compression et le maintien à l'état fortement comprimé de système comportant une phase gazeuse rencontreraient de sérieuses difficultés. Sans parler des risques de fuites, il faut compter encore avec la forte réduction de volume subie par ces systèmes, réduction qui provient de la grande compressibilité des gaz.

Pour la compression et le maintien sous pression de systèmes gazeux pendant une durée aussi prolongée qu'on le désire et sans danger de fuite, nous mentionnerons ici un procédé qui nous a rendu de grands services dans nos recherches et qui est à la portée de tous les expérimentateurs disposant d'air liquide ou d'autres moyens réfrigérants énergiques. Il consiste à condenser les gaz constituants du système dans un tube de verre à parois épaisses, immergé dans le réfrigérant (air liquide ou autre). Lorsque la quantité condensée est suffisante, on ferme

le tube soigneusement au chalumeau et on le laisse revenir à la température ordinaire ; si celle-ci est supérieure au point critique du mélange, la pression dans le tube sera d'autant plus élevée que le remplissage sera plus complet. On obtient ainsi des compressions de plusieurs centaines d'atmosphères et l'on peut même suivre commodément les progrès du phénomène chimique provoqué en observant la longueur liquide, s'il y a formation d'une phase condensée. Tel est le cas, par exemple, dans la compression du mélange HCl-NO, qui fournit un liquide rouge (NOCl).

Le même artifice permet de soumettre aussi à des pressions élevées des systèmes gazeux qui, à la température ordinaire, sont constitués par des gaz liquéfiés ou des liquides ; il suffira pour cela de porter le tube au-dessus du point critique du système qu'il contient. Il importe naturellement, dans ces essais, de s'entourer de toutes les précautions nécessaires, car les tubes font fréquemment explosion.

Ajoutons encore un mot sur les procédés utilisés pour la mesure des pressions. Les manomètres à gaz comprimés conviennent bien jusqu'à 400-500 atm., au-dessus il faut avoir recours à des manomètres à pistons ou du type Bourdon. Pour les pressions supérieures à 500 atm.; on fait appel aux variations subies par certaines propriétés physiques, telle la résistance électrique, lorsque la pression s'élève.

Ces quelques brèves indications montrent le rôle important joué par l'appareillage dans les recherches effectuées sous pression. Ce qui, à notre avis, contribuera à donner de nouvelles impulsions à ces recherches, malgré leurs difficultés, ce sont les nombreuses applications industrielles dont elles sont susceptibles. Là, les obstacles techniques sont autrement plus sérieux qu'au laboratoire, et des résultats pratiques ne peuvent guère être obtenus que par une étroite collaboration entre les chimistes et les physiciens et des ingénieurs spécialistes. En retour, les chercheurs de laboratoire seront certainement appelés à bénéficier de l'expérience acquise dans ces efforts. Pour ne citer qu'un exemple de ces applications, où de nombreuses difficultés techniques ont dû être surmontées, et qui est de

haute actualité maintenant, mentionnons le procédé Haber et Le Rossignol pour la fixation de l'azote à l'état d'amoniaque. Dans ce procédé, le mélange azote et hydrogène circule à une pression voisine de 200 atm, et une température de 550° environ sur des masses catalytiques, et l'ammoniaque formée est extraite sous forme liquéfiée. Nous aurons d'ailleurs l'occasion de revenir sur cette réaction.

I. *Considérations théoriques.*

En examinant les phénomènes chimiques que provoquent les variations de pression, on est amené à distinguer très nettement l'action de la pression sur les systèmes en équilibre de celle exercée sur les systèmes éloignés de leur état de stabilité maximum.

Notre atmosphère, par exemple, composée surtout d'oxygène et d'azote est le type d'un système en équilibre. Elle ne subira aucune modification tant que les conditions ordinaires subsisteront. Par contre, la combinaison d'oxygène et d'azote appelée oxyde d'azote est, à la température ordinaire, un système éloigné de son état d'équilibre véritable et, comme nous le verrons, ce système est le siège d'une transformation lente, laquelle peut être fortement accélérée par la compression. D'autres systèmes tendent vers leur état d'équilibre par des réactions très rapides, tels les explosifs.

En tant que facteur d'équilibre, le rôle de la pression a été clairement défini, et il peut être prévu qualitativement par la règle suivante bien connue :

« La compression d'un système favorise la réaction qui est accompagnée d'nne diminution de volume. » Quantitativement l'évaluation de cette action sera basée sur l'application des principes de la Thermodynamique, qui conduira aux relations cherchées.

S'il s'agit de systèmes éloignés de leur état d'équilibre, le rôle de la pression sera moins facile à prévoir, car on ne peut appliquer ici les principes de la Thermodynamique. La loi d'action des masses fait bien entrevoir un accroissement de la vitesse de réaction, dû à l'élévation de la concentration des consti-

tuants par la compression, mais elle est incapable de nous renseigner complètement sur les états par lesquels passeront les systèmes comprimés, sur l'ordre de grandeur des pressions à faire intervenir, en un mot sur les caractères spéciaux de l'évolution du système.

Reprenons pour fixer les idées, le cas cité plus haut, de l'oxyde d'azote, celui de tous les composés d'oxygène et d'azote, qui est le plus éloigné de l'équilibre le plus stable. Il était à prévoir que la compression favoriserait l'établissement de cet équilibre ; mais, jusqu'à quel point résistera-t-il à l'action de la pression ? Quelle voie suivra-t-il pour atteindre l'état de stabilité maximum ? l'expérience seule pourra l'indiquer.

Il y a lieu de remarquer ici que la compression ne peut être remplacée par une élévation de la température, bien que ces actions tendent, toutes deux, à accélérer les réactions chimiques. Par l'élévation de température seule, l'état d'équilibre final et l'état intermédiaire seront, en effet, différents de ceux qui se trouveront réalisés par une compression à basse température. Pour prendre le même exemple, portons la température à 700° degré environ ; NO se décomposera totalement totalement en ses éléments et, après retour à la température ordinaire, nous nous trouverons en présence du mélange $N^2 + O^2$. En élevant, par contre, la pression à la température ordinaire, comme nous l'avons fait, nous engendrerons un système constitué par un mélange d'azote et de différents oxydes d'azote ; nous obtenons donc un système fortement condensé et beaucoup plus complexe.

Au point de vue de l'efficacité de l'action de la pression, une remarque générale écoule tout naturellement des considérations qui viennent d'être développées. Les variations de volume, c'est-à-dire de concentration, des constituants d'un système étant des facteurs tant de l'équilibre que de la vitesse de réaction, il était à prévoir que la compression se montrerait la plus active dans les systèmes comportant des gaz ; ces derniers sont, en effet, autrement plus compressibles que les liquides ou les solides. D'ailleurs, la conception du rapprochement des mélécules réagissantes, opéré par la compression, permet facile-

ment de se rendre compte de cette conséquence. C'est principalement pour cette raison que nous nous sommes occupés de l'étude des systèmes comportant au moins une phase gazeuse. Hâtons-nous cependant d'ajouter que l'intérêt qui s'attache aux systèmes condensés n'en est pas moins grand. Les réactions qui interviennent dans la croûte et le noyau terrestres, dont la connaissance est si importante au point de vue géologique et pétrogénétique, ne s'effectuent-elles pas toutes sous pression ? Les recherches dans ce domaine présentent malheureusement l'inconvénient d'exiger des compressions énormes, qu'il est beaucoup plus difficile de réaliser au laboratoire.

Les considérations précédentes nous conduisent ainsi à classer à part et à exposer en deux chapitres les études portant sur les variations de l'équilibre et celles dans lesquelles les expérimentateurs ont eu plus spécialement en vue les variations de la vitesse de réaction.

II. *Action de la pression sur l'équilibre.*

Parmi les phénomènes rentrant dans cette catégorie, citons la formation reversible de combinaisons solides ou liquides à partir des produits gazeux ; celles-ci ne prendront naissance et ne pourront être étudiées qui si la pression est supérieure à leurs tensions de dissociation.

Par exemple, le chlorure de phosphonium, découvert par Ogier, et sur lequel nous avons eu l'occasion de faire quelques essais. C'est un solide blanc qui, aux températures de 0° et 11°, n'est stable que sous des pressions supérieures respectivement à 8 et 15 atm. ; aux pressions inférieures, il se dissocie en acide chlorhydrique et hydrogène phosphoré. Tel est aussi un composé d'anhydride sulfureux et d'oxyde de méthyle, que nous avons obtenu par compression de ces deux gaz.

On peut rapprocher de ces réactions la production du superoxyde du calcium CaO^2, qui selon Bergius, ne réussit bien, à partir de l'oxyde et de l'oxygène, qu'à des pressions et des températures suffisamment élevées ; la tension de dissociation de ce corps atteint, en effet, une centaine d'atmosphères à 200°.

Dans un autre domaine, la compression de l'oxyde d'azote NO sur l'acide nitrique nous a permis d'élucider les conditions, très complexes, qui président à la formation des acides nitreux et nitriques à partir des divers oxydes d'azote et de l'eau. Une telle compression fait rétrograder l'équilibre du système dans le sens de la formation de l'acide nitreux ; ce dernier fournit à son tour de l'anhydride nitreux N^2O^3, qui donne sa coloration bleue à la solution, et finalement, si l'on pousse dans certains cas, la pression à 10 atm., il se sépare une deuxième phase liquide d'un bleu très foncé, constituée par de l'anhydride $N^2 O^3$, lequel peut ainsi subsister à l'état d'équilibre en présence d'une phase aqueuse.

Grâce à la pression, nous avons ainsi pu maintenir, en présence d'une phase aqueuse, des corps auxquels on ne pouvait pas, de prime abord, supposer cette propriété, car ils réagissent très fortement sur l'eau et ne sont pas stables à côté d'elle à la pression ordinaire. Nous venons d'en signaler un exemple, l'anhydride de nitreux, nous l'avons également constaté pour d'autres systèmes, tels que NOCL — H_2 O, SO_2Cl_2 H_2O, etc.

Cette même idée directrice consistant à étudier les systèmes en récipients fermés, c'est-à-dire sous pression, nous a conduit à expliquer le mécanisme des réactions qui se produisent dans l'eau régale, mécanisme resté encore obscur bien que l'eau régale soit un réactif connu et utilisé depuis le VIIIme siècle. En mettant en présence les acides nitrique et chlorhydrique, dont le mélange constitue l'eau régale, dans un appareil de verre pourvu d'un manomètre et d'un agitateur, on constate qu'il se forme un système comportant deux phases liquides surmontées d'une phase gazeuse, le tout en équilibre sous une pression qui dépend uniquement de la température ; à 20° cette pression est de 5 atm., environ.

Pour terminer ce chapitre, disons quelques mots du rôle capital joué par la pression dans une autre réaction touchant au problème vital de la fixation de l'azote atmosphérique. Nous voulons parler de la préparation de l'ammoniaque, à partir de ces éléments par le procédé Haber et Rossignol, auquel nous avons fait déjà allusion. Comme le laisse prévoir la théorie, la

compression agit d'une façon tout spécialement efficace sur cette réaction et dans le sens de la formation de l'ammoniaque ; celle-ci est, en effet, accompagnée d'une forte réduction de volume. On s'en convaincra par les chiffres suivants, empruntés à un mémoire de Haber, où c est la proportion en % d'ammoniaque en équilibre avec le mélange azote-hydrogène à diverses pressions p (en atmosphères) et à 600° :

p	1	30	100	200
c	0,049	1,43	4,47	8,25

Ils montrent à l'évidence que, sans l'intervention d'une compression, cette synthèse n'eût pas présenté le grand intérêt industriel qu'elle revêt actuellement. Dans le procédé, tel qu'il est appliqué, la compression agit aussi, naturellement, sur la vitesse de réaction, mais celle-ci est surtout fortement accélérée par la présence de masses catalytiques (osmium, uranium, carbure d'uranium, etc.), dont l'action, par contre, est nulle sur l'équilibre.

Cette ammoniaque peut être ensuite transformée, industriellement aussi, en acide nitrique. On obtient donc ainsi, à partir de l'azote atmosphérique qui est à notre disposition en quantités inépuisables, les composés nitrés et ammoniaqués dont on sait l'immense importance pour l'agriculture et l'industrie chimique.

III. *Action de la pression sur la vitesse de réaction*

Dans ce domaine, les recherches, déjà très nombreuses, se sont montrées particulièrement fructueuses. Elles ont porté sur une foule de systèmes, tant homogènes qu'hétérogenes. Consacrons un instant à l'étude de quelques exemples.

Soumis à des pressions de l'ordre de plusieurs centaines d'atmosphères, beaucoup de composés gazeux subissent des transformations qui, à la pression atmosphérique et dans les mêmes conditions de température, ne se manifesteraient qu'après des durées sans doute fort longues. Ainsi, parmi les corps que nous avons étudiés par compression dans les tubes de verre, le gaz NO, réputé comme stable à la température ordinaire, a été soumis à des pressions allant jusqu'à 700 atm. environ ; il pré-

sente déjà après quelques secondes l'indice d'une décompostiion curieuse, qui se poursuit rapidement et sur laquelle nous reviendrons plus loin. Disons seulement ici qu'elle est caractérisée par l'apparition d'un liquide coloré en bleu par l'anhydride N^2O^3 formé. L'oxyde de carbone, à 320° et sous 400 atm., éprouve aussi une décomposition accompagnée d'une contraction permanente et de la formation d'acide carbonique. Le cyanogène peut être chauffé très longtemps à 220° sans être altéré ; à cette même température, mais sous 300 atm., il se polymérise en paracyanogène et se décompose aussi en partie en ses éléments. Dans de conditions semblables, l'acétylène fournit aussi des polymères colorés en brun. Les réactions entre plusieurs corps gazeux sont également favorisées par l'augmentation de pression ; nous l'avons constaté, par exemple, pour l'oxydation de l'acide sulfureux en anhydride sulfurique, par compression du mélange $SO^2 — O^2$.

Il importe ici de faire une remarque concernant les réactions chimiques en général, et plus spécialement celles qui font intervenir les corps gazeux. En dehors de l'affinité, qui est à l'origine de tout phénomène chimique, il faut encore compter avec l'action de substances, dites catalytiques, étrangères à la réaction elle-même qu'elles accélèrent, mais dont le mode d'action n'est pas toujours très bien défini. Tous les corps solides étant, en particulier, susceptibles de fonctionner comme agents catalytiques, il faudra nécessairement, du moins théoriquement, prendre en considération le rôle des récipients contenant le système étudié. De ce fait, il pourra devenir difficile d'établir nettement, dans la marche d'une réaction, la part qui revient à la compression.

Parmi les solides, le verre lisse est un des corps les moins actifs ; aussi les réactions étudiées dans ce matériel sont-elles, pour la plupart, fort peu influencées par les parois. Mais il en cependant qui le sont à un degré si élevé que l'action de la compression peut se trouver masquée. Telle est la formation de l'eau à partir de ses éléments. Ainsi, en opérant à 400° sur un mélange $H^2 — O^2$, nous avons trouvé que la proportion combinée était, après des temps égaux, à peu près la même à

300 atm. et à la pression atmosphérique. Au premier abord, ce résultat semble indiquer que l'élévation de la pression n'a aucune influence. En réalité, cette influence est loin d'être nulle. En effet, lorsque le mélange est comprimé, il est, à masse égale, en présence d'une surface de verre beaucoup moins étendue qu'aux faibles pressions et, comme le verre joue dans ce cas un rôle accélérateur important, la compression n'a fait que compenser la diminution d'étendue des parois.

Pour mettre à profit toutes les circonstances favorables et obtenir le maximum d'effet, l'expérimentateur aura donc recours, avec avantage, à l'emploi combiné de la température, de la pression et de catalysateurs appropriés. Beaucoup de travaux récents ont été exécutés dans cette idée. Signalons-en quelques-uns.

Ipatieff, Brochet et d'autres en opérant avec de l'hydrogène comprimé et en présence des différents catalysateurs ont réussi à hydrogénier une foule de substances organiques et obtenir des corps très utiles dont la préparation par d'autres méthodes aurait présenté de grandes difficultés.

A titre d'exemple de réaction gaz sur solide favorisée par la pression, citons celle qui a permis à l'éminent chimiste Mond de préparer les carbonyles de plusieurs métaux : fer, cobalt, molybdène, ruthénium, le carbonyle de ce dernier métal exige, en particulier, des températures de 300° environ et des pressions de plusieurs centaines d'atmosphères. Ces corps très volatils, une fois formés, se décomposent facilement à la pression ordinaire si la température s'élève, en donnant un métal très pur. Mond a même fondé sur cette réaction un procédé utilisé industriellement pour la fabrication du nickel pur.

Un autre problème qui a attiré fortement l'attention des chercheurs et des industriels ces dernières années est la pyrogénation des pétroles et huiles minérales en vue de l'obtention de substances plus précieuses. Des expérimentateurs américains ont constaté qu'en effectuant cette pyrogénation sous pression on favorisait la formation, d'une part, d'essences, soit de corps à point d'ébullition moins élevé, d'autre part d'hydrocarbures

aromatiques, tels que benzine, toluènes, xylène. On sait l'énorme importance de ces corps à l'heure actuelle.

Appliquées aux corps liquides, simultanément avec l'élévation de la température, les fortes pressions peuvent aussi accélérer certaines réactions dans une large mesure, en permettant précisément de maintenir l'état liquide bien au-dessus du point d'ébulition à la pression ordinaire et jusqu'au point critique.

En faisant agir de l'eau liquide à 300° (ce qui suppose des pressions voisines de 100 atm.) sur du fer, Bergius a constaté une oxydation très rapide et très complète du métal. Cette réaction, qui est encore accélérée par la présence de certains catalysateurs (chlorures métalliques et métaux), constitue un mode de préparation très avantageux de l'hydrogène. Par ce procédé, déjà appliqué industriellement, le prix de revient de ce gaz, dont on connaît l'utilité pour la fabrication de l'ammoniaque, l'aérostation, etc., ne dépasserait pas quelques centimes le mètre cube.

Les systèmes entièrement solides ne sont pas non plus réfractaires à l'action chimique de la compression. Mais dans ces systèmes, les réactions sont moins accessibles à des études systématiques ; la lenteur extrême de la diffusion, l'absence de renouvellement des surfaces de contact sont des causes qui empêchent les phénomènes de se poursuivre régulièrement, et l'emploi des compressions extrêmement intenses paraît nécessaire.

Nous arrêterons ici cette brève énumération, qui ne vise d'ailleurs pas à être complète. Mais, avant de terminer ce chapitre, je voudrais signaler un caractère général, qui frappe surtout dans la plupart de ces travaux, c'est l'approximation plutôt grossière des données relatives au rôle joué par la pression seule dans l'accélération des réactions. Sauf dans les recherches dans les systèmes homogènes liquides, où l'action de la compression est d'ailleurs très faible, ces données sont, en effet, d'ordre plutôt qualifitatif. Cette lacune provient, en grande partie, de la multiciplicité des causes influant en même temps sur la réaction et qui empêchent, comme nous l'avons déjà indiqué en passant, de dégager nettement l'effet de la pression.

Une étude spéciale de la décomposition de l'oxyde d'azote nous a fourni quelques documents plus précis sur ce point, qui nous paraît capital. Cette décomposition convient particulièrement bien au but à atteindre, car sa progression, fortement accélérée par la compression, possède une allure régulière et insensible à l'action des parois, du moins dans les conditions où nous l'avons étudiée. A l'aide d'expériences faites dans l'intervalle de 100 à 700 atm., nous avons établi l'équation différentielle caractérisant la vitesse de cette transformation. Cette équation nous a permis d'évaluer les temps correspondant à la décomposition de NO, à la température ordinaire, jusqu'à une fraction donnée et pour différentes pressions initiales ; voici quelques-unes de ces valeurs :

Pression initiale en atmosphères	Fractions décomposées	Temps
400	$^1/_{50}$	8 heures
1	$^1/_{50}$	910 ans
1	$^1/_{1000}$	51 »
1	$^1/_{10000}$	6,4 »
2	$^1/_{1000}$	19 »
10	$^1/_{1000}$	3 mois
100	$^1/_{1000}$	10 heures
1000	$^1/_{1000}$	1 minute 40″

A titre de vérification, nous avons calculé que la durée nécessaire à l'apparition de la phase liquide dans un tube rempli à 50 atm. était de près d'une année ; or, après le onzième mois, nous avons en effet constaté l'existence d'une petite gouttelette de liquide bleu. Dans un tube rempli à 720 atm., la colonne de liquide avait déjà atteint le tiers de la longueur en 40 minutes.

IV. *Conclusions.*

Les faits qui viennent d'être relatés font ressortir d'une façon suffisamment éloquente l'importance de l'action chimique de la pression dans les phénomènes équilibrés et dans l'évolution des systèmes vers une stabilité meilleure. Cette évolution nous

paraît générale et la compression contribuera à la mettre en évidence pour les systèmes qui, dans les conditions ordinaires, subissent des transformations trop lentes pour être appréciables. Nous ne croyons cependant pas inutile d'ajouter quelques mots, en matière de conclusion, pour montrer que l'étude de cette action est susceptible de conduire à d'autres conséquences d'une portée non moins générale.

La pression atmosphérique, à laquelle nous accomplissons les actes de notre vie et la plupart de nos travaux de recherche, n'est qu'une valeur bien particulière, entre toutes, dans l'Univers et qui caractérise seulement la surface de notre Terre. Ailleurs, dans l'intérieur de ce globe, dans les autres astres ou dans les espaces qui les séparent, règnent toute une succession de pressions, depuis les plus faibles, voisines du vide absolu, jusqu'à des pressions énormes se chiffrant par des millions d'atmosphères. Si, par simple supposition, la pression ordinaire, pour une atmosphère de la même composition que la nôtre, avait une valeur quelques centaines de fois plus forte, combien la face des choses ne seraient-elle pas changée ! Les quelques résultats acquis le laissent déjà entrevoir. Sans doute, une foule de combinaisons nouvelles (peroxydes et autres) existeraient-elles ou se formeraient-elles rapidement ; par contre, des corps considérés comme stables (NO, CO, etc.) n'auraient qu'une durée bien éphémère. A côté de l'action du facteur température, il conviendra donc, dans les théories cosmogoniques, de tenir compte de l'influence propre au facteur pression.

Dans les astres le rôle principal des hautes pressions nous paraît être de contrebalancer l'action des hautes températures et de permettre l'existence de molécules de corps simples ou de combinaisons, qui, aux pressions modérées, seraient complètement dissociées. Naturellement, dans ce domaine, on ne saurait être trop prudent lorsqu'on tente d'appliquer à des conditions extrêmes de température et de pression des théories qui ont été vérifiées seulement dans les limites qui nous sont accessibles. Voici, cependant, à titre de première indication, un tableau que nous avons établi pour la dissociation en atomes

de l'hydrogène, gaz qui suit particulièrement bien des lois connues :

PRESSION 1 ATMOSPHÈRE		TEMPÉRATURE 600 DEGRÉS	
Température	Proportions dissociées en %	Pressions en atmosphères	Proportions dissociées en %
3000	6	10	80
4000	25	100	53
5000	92	1000	19
6000	99	100000	2

A 6000° et aux pressions de l'ordre de quelques atmosphères, conditions qui sont à peu près réalisées à la surface du soleil, l'hydrogène serait donc réduit à peu près complètement à l'état atomique; par contre, à la même température, mais sous 100000 atm., il se trouverait pour la plus grande partie à l'état de molécules. S'il obéissait à cette même règle jusqu'aux pressions et températures attribuées aux régions centrales du soleil, l'hydrogène y serait dissocié dans la proportion de 10 %. Il découle de ces considérations que, non seulement des molécules polyatomiques de corps simples, mais aussi des corps composés plus ou moins complexes sont parfaitement susceptibles d'exister à des températures très élevées, pourvu que les pressions soient suffisamment fortes.

Enpartant de ces mêmes prémisses concernant l'action de la pression, nous avons émis récemment quelques idées d'après lesquelles des phénomènes de nature purement chimique pourraient participer, en une mesure importante, à l'entretien du rayonnement solaire dont l'origine est encore si mystérieuse et nous touche pourtant de si près.

Cet exposé aura montré, nous l'espérons, le grand intérêt que revêt pour le chercheur le domaine des investigations sous pressions. Il est aussi un de ceux qui offrent le plus de chances de succès ; car, si, pour la température, les recherches sont forcément limitées, en bas de l'échelle, par le ralentissement extrême des réactions et en haut par l'absence de matériaux assez réfractaires, pour la pression, leur champ est susceptible

de s'accroître encore beaucoup, grâce aux progrès continuels et presque stupéfiants de la technique expérimentale. Souhaitons que, à l'avenir, ces progrès s'exercent, en une mesure de plus en plus large, dans cette direction ou dans toute autre, chère au naturaliste, c'est-à-dire utile à l'homme.