

Le domaine des équilibres entre phases dans les synthèses à deux ou plusieurs composants ne devrait être cité que pour mémoire puisque normalement de tels travaux doivent être réalisés conjointement à l'étude des réactions elles-mêmes ; il n'en est cependant que rarement ainsi, les études d'équilibre nécessitant des techniques fort difficiles. En outre, le domaine des phénomènes de transport présente également un intérêt certain pour l'industrie chimique.

PHENOMENES DE TRANSPORT.

La plupart des phénomènes de transport, et nous citerons en particulier les viscosités, les conductivités thermiques, les coefficients de diffusion, les conductivités électriques, sont des grandeurs affectées par la pression.

On sait que les propriétés se rattachant aux phénomènes de transport sont associées à des variations — ou gradients — qui existent d'un point à l'autre du système considéré.

Ainsi, par exemple, la viscosité est associée à un gradient de vitesse : la conductivité thermique, à un gradient de température. Il résulte de l'existence de tels gradients, qu'il se produit des mouvements ou des « transports » d'une entité au travers du système. Ainsi, le gradient de vitesse donne lieu au transport d'un moment ; un gradient de température, à un transport d'énergie.

Il en résulte que si la pression a un effet considérable sur les propriétés de transport, cet effet ne peut guère être déterminé par calcul comme dans le cas de propriétés thermodynamiques.

L'établissement des diagrammes des variations de ces diverses propriétés de transport en fonction de la pression constitue donc un domaine de recherche dont l'importance est, du point de vue des applications industrielles, équivalent à celui des propriétés thermodynamiques lors du calcul et de la réalisation des opérations de génie chimique incluant des mises sous hautes pressions. Ces opérations unitaires (chemical engineering unit-operations) sont en fait de nature physique : chauffage, refroidissement, séparations entre composants ou entre phases, distillation, absorption, désorption, etc.

Leur définition, en fonction de la pression, peut être déduite des connaissances que l'on possède à la fois sur les grandeurs thermodynamiques et sur les propriétés de transport des fluides envisagés, ce qui nécessite ainsi que nous venons de le dire, d'examen et de déterminations préalables. Or, précisément, la plupart de ces déterminations n'ont pas encore été faites et c'est là une lacune des plus préjudiciables à l'application des hautes pressions à l'industrie chimique.

EQUILIBRES ENTRE PHASES.

Les équilibres entre phases liquides et phases solides et entre phases solides ont fait l'objet de

mes recherches dans le domaine des hautes pressions pendant près de dix ans sous la direction du Professeur J. Timmermans : notre intérêt se portait sur les variations des températures de fusion, ainsi que les températures de transformations polymorphiques de substances organiques. De tels travaux qui n'avaient pas comme but des applications industrielles conduisirent à découvrir de nombreuses modifications polymorphiques et à établir des correspondances entre les variations de la température de fusion sous l'influence de la pression et la constitution chimique. Si je cite ces travaux déjà anciens, c'est parce qu'ils furent à la base de la création du Centre de Recherches aux Hautes Pressions et ensuite de l'Institut Belge des Hautes Pressions. Il est bon également de souligner que ce sont des travaux similaires mais conduits à des pressions de 100.000 kg/cm² et des températures de 3.000° C qui permirent la synthèse du diamant à l'échelle industrielle.

Au point de vue de leur application à l'industrie chimique, ce sont les études entre phases liquides ou solides et phases gazeuses qui présentent le plus d'intérêt. Ainsi, les lois de la dissolution, et en particulier la loi de Henry, ne sont valables qu'à des pressions auxquelles on peut considérer les gaz comme parfaits. Dès que l'on s'éloigne de cette idéalité, il n'est cependant plus guère possible de se fier à cette loi : ainsi, par exemple, l'anhydride carbonique est 13 fois plus soluble dans le benzène que dans l'eau à la pression atmosphérique, tandis qu'à 50 atmosphères cette solubilité est d'environ 30 fois plus élevée.

Mais il existe des exemples encore plus frappants : ce sont ceux se rapportant à la solubilité de la phase solide d'un constituant dans la phase vapeur de l'autre constituant du système. Ainsi, pour le système éthylène-naphtalène, la concentration de naphtalène dans la vapeur est 12° C et seulement 100 atmosphères, environ 25.000 fois plus élevée que ne le voudrait la valeur idéale. Un autre exemple : dans le système CO₂-air, à -150° C et 200 atmosphères, la concentration d'anhydride carbonique dans l'air équivaut à près de 1.500 fois la concentration correspondant aux lois des gaz parfaits.

Quoique les travaux dans ce domaine ne soient guère nombreux, on pourrait multiplier les exemples qui tous indiquent que les lois valables aux pressions proches de la pression atmosphérique, deviennent rapidement inapplicables dès que la pression et la température s'élèvent. Je m'en voudrais cependant de ne pas vous citer les conclusions d'une étude de Barr, David et Dodge sur le calcul des compositions d'équilibre de mélanges d'hydrocarbures :

« La consistance thermodynamique des données concernant les équilibres d'un système binaire liquide-vapeur, peut, en principe, être vérifiée au moyen de l'équation de Gibbs-Duhem. Cette équation

tion est une relation rigoureuse fondée sur la thermodynamique. A l'usage, l'emploi de cette équation réclame le calcul de la fugacité des composants dans le mélange vapeur. Pour faire ceci rigoureusement, il est nécessaire de connaître des relations p.V.T. pour le mélange. Ces données manquent complètement pour tous les mélanges dignes d'intérêt. Il faut alors avoir recours à des lois empiriques pour ces calculs qui fournissent des approximations relativement satisfaisantes mais insuffisantes pour le but cherché. De plus ces méthodes donnent toutes des résultats différents, et il est impossible d'en choisir un comme étant le plus sûr. Ces conclusions s'appliquent spécialement au cas des pressions élevées où les déviations avec la loi des gaz parfaits deviennent de plus en plus marquées à mesure que la pression augmente ».

Des exemples plus curieux encore pourraient être puisés dans les travaux réalisés aux Etats-Unis et en U. R. S. S. sur les équilibres gaz-gaz, dont la miscibilité mutuelle varie dans des proportions considérables et inattendues lorsqu'on élève la pression. Ici toutefois nous entrons dans un domaine dont l'application n'apparaît pas comme immédiate, les pressions auxquelles se produisent ces aberrations dépassant souvent 2.000 atmosphères.

ASPECT DES APPLICATIONS DES HAUTES PRESSIONS DANS LE DOMAINE DE LA CHIMIE.

Les propriétés thermodynamiques et les phénomènes de transport ne constituent certes pas les seules grandeurs dont la connaissance sous pression peut aider l'application des hautes pressions dans l'industrie chimique. Toutefois, il ne faudrait pas s'imaginer non plus que la détermination de toutes ces grandeurs est indispensable pour que l'usage des pressions élevées s'étende dans ce domaine, si l'on se base sur ce qui se passe actuellement aux Etats-Unis.

Dans ce pays, à côté des recherches fondamentales orientées vers les applications industrielles, recherches axées sur la détermination des diverses grandeurs et propriétés dont je viens de traiter, de nombreux laboratoires, tant dans l'industrie que dans les instituts de recherche, s'équipent pour que les opérations sous hautes pressions deviennent une technique normale et intégrée dans les procédés habituels. Il est certain que cette façon d'agir n'est qu'un palliatif, ou un raccourci, dont les résultats ne sauraient que fournir des renseignements restreints. Mais, il est certainement préférable de réaliser de tels travaux plutôt que de négliger la possibilité d'emploi des pressions élevées.

Dans ce cas, il est cependant bon de déterminer l'influence de la pression sur la vitesse de réaction, ce qui peut se faire aisément à condition de ne pas vouloir définir cette influence de façon précise.

**

Il existe des domaines moins connus où l'usage des hautes pressions peut être fait dans le but de son application à l'industrie chimique.

L'un d'entre eux est celui des ondes de choc dont l'emploi est directement utilisable pour l'étude de réactions chimiques, l'autre est celui de la corrosion par un gaz à hautes température et pression. A vrai dire, ce dernier usage quoique d'une application presque immédiate à l'industrie chimique n'est intégré dans cet exposé que pour signaler l'importance de la corrosion fissurante des aciers par l'hydrogène et par des mélanges d'hydrogène et d'autres gaz. De tels travaux, que notre Institut a entrepris en collaboration avec l'industrie métallurgique belge, ont déjà conduit à indiquer quels étaient les meilleurs types d'acier à employer avec sécurité en présence d'hydrogène jusqu'à des pressions de 1.000 atm et des températures de 700° C, conditions dont la sévérité est loin d'être négligeable.

Mais l'autre domaine est certainement plus prometteur pour les chimistes.

Lorsqu'une onde de choc traverse un gaz, elle provoque simultanément une compression rapide du gaz qui pénètre dans l'onde et une brusque élévation de la température.

La méthode est avantageuse à plusieurs points de vue ; les températures accessibles sont extrêmement élevées et facilement contrôlables, puisqu'on peut, en faisant varier la vitesse de l'onde, provoquer des températures de plusieurs milliers de degrés. Cela permet d'étudier des réactions ne se réalisant pas à la température ordinaire : par exemple, la dissociation du N_2O_4 , la dissociation du méthane avec synthèse d'acétylène, les échanges d'énergie entre les divers degrés de liberté des molécules, les réactions de rupture de ponts hydrogène dans des vapeurs d'alcools ou d'acides organiques. Mais on peut aussi étudier des molécules ou des radicaux libres qui sont stables, ou qui apparaissent d'une manière transitoire, dans des gaz à très hautes températures. Ces molécules sont formées dans des conditions expérimentales plus simples (dans des gaz purs par exemple) que lorsqu'on les fait apparaître dans des flammes ou des explosions.

Un second avantage provient du fait que la compression et l'élévation de température se produisent pendant un temps extrêmement court. Au moment où l'onde le traverse, le gaz est brutalement porté à une autre température, mais sa composition chimique n'est pas modifiée. Ce n'est qu'ultérieurement que les concentrations s'ajustent vers leurs valeurs d'équilibre. Et l'on peut suivre, à condition de disposer d'instruments de détection très rapides, la vitesse de ces réactions, à partir de conditions initiales simples et connues.

On peut également utiliser des ondes de choc pour produire des quantités importantes de radicaux libres que l'on fait pénétrer dans une cham-