

V. TEMPÉRATURE DE COMBUSTION.

On appelle *température absolue de combustion* la température T que prendraient les produits de la combustion, si la chaleur absolue de combustion Q (p. 477) était totalement employée à les échauffer sous volume constant à partir du zéro absolu. Cette température est toujours supérieure à la température T_0 correspondant au maximum de pression, puisque la chaleur de combustion Q comprend non-seulement les quantités de chaleur qui modifient la température des produits, mais encore celles que dégagent les changements d'état physiques ou chimiques.

On aura donc une limite supérieure de T_0 en posant :

$$T_0 = T.$$

La température T_0 ne pouvant être mesurée directement, on la calculera par la relation connue :

$$T_0 = \frac{Q}{c},$$

qui serait rigoureuse si l'on avait exactement $T_0 = T$ et si, en outre, la chaleur spécifique sous volume constant c des produits de la combustion restait constante dans toute l'étendue des transformations que ces produits éprouvent en passant du zéro absolu à T . Or, il paraît démontré que la chaleur spécifique s'accroît dans toute transformation amenant les produits d'un état de combinaison déterminé à un état moins simple, et notamment lors du passage de l'état gazeux à l'état liquide et de l'état liquide à l'état solide. On aura donc une limite supérieure de T en prenant pour c la valeur correspondant à la gazéification totale des produits, et, au contraire, une limite inférieure en prenant la valeur relative aux produits de l'état final.

Des considérations de chimie moléculaire ont conduit Sarrau à former le tableau suivant des limites inférieures de la chaleur spécifique des diverses poudres et de quelques autres substances :

SUBSTANCE.	CHALEUR SPÉCIFIQUE théorique minimum.	SUBSTANCE.	CHALEUR SPÉCIFIQUE théorique minimum.
Soufre.	0,0763	Coton-poudre.	0,2314
Charbon.	0,2036	Picrate de potasse.	0,1830
Salpêtre.	0,1431	Poudre de chasse (78, 10, 12).	0,1452
Nitrate de soude.	0,1724	Poudre à canon (75, 12,5, 12,5).	0,1437
Chlorate de potasse.	0,1197	Poudre B (74, 10,5, 15,5).	0,1468
Chlorure d'azote.	0,0814	Poudre de comm. extér. (72, 13, 15).	0,1448
Nitroglycérine.	0,2197	Poudre de mine ordinaire (62, 20, 18).	0,1420

On remarquera que les chaleurs spécifiques calculées sont sensiblement égales pour les différentes poudres, résultat qui doit se retrouver dans la réalité, quelles que soient d'ailleurs les valeurs absolues de c . — Quant à la limite supérieure de la chaleur spécifique des produits de la combustion de la poudre, elle a été déterminée par un calcul de moyennes composées, appliqué aux analyses de Bunsen et Schischkoff (p. 466) et à celles de Noble et Abel (p. 476); on a ainsi trouvé 0,1857 et 0,18494. On peut donc admettre :

$$c = 0,185.$$

En prenant les valeurs de Q déterminées par l'expérience (p. 479) et en leur associant successivement les valeurs maxima et minima de la chaleur spécifique, on obtient, d'après Sarrau, les limites suivantes de la température absolue de combustion, pour les diverses substances explosives :

SUBSTANCE EXPLOSIVE.	TEMPÉRATURE ABSOLUE DE COMBUSTION (*).	
	Limite supérieure.	Limite inférieure.
Poudre de chasse fine.	5870°	4654°
Poudre à canon.	5500	4360
Poudre B.	5350	4231
Poudre de commerce extérieur.	5090	4042
Poudre de mine ordinaire.	4240	3371
Chlorure d'azote.	4280	»
Nitroglycérine.	8120	»
Coton-poudre.	4850	»
Picrate de potasse.	4590	»
Mélange de { picrate de potasse. . . . 55	5810	»
{ salpêtre. 45		
Mélange de { picrate de potasse. . . . 50	8090	»
{ salpêtre. 50		

(*) On obtiendra la température de combustion rapportée à l'échelle centigrade en retranchant 273 des chiffres indiqués par le tableau.
(**) On ne connaît pas, pour ces substances explosives, la chaleur spécifique des produits de la combustion.

Par des considérations analogues et en partant de la chaleur dégagée par la combustion du charbon et de la chaleur spécifique des produits de l'état final, Prechtl est arrivé, pour la température de combustion de la poudre de guerre, à la valeur certainement trop grande de 8984°.

Bunsen et Schischkoff ont trouvé, pour la chaleur spécifique des produits de la combustion de la poudre de chasse à l'air libre et sous pression, les valeurs 0,207 et 0,1857, d'où ils ont déduit, en adoptant la valeur $q = 619^{\text{cal}},5$ de la chaleur de combustion déterminée par eux (p. 480) :

$$t_0 = 2993^\circ \quad \text{et} \quad t_0 = 3340^\circ.$$

Ces divers résultats ont été récemment contestés par Noble et Abel. Si l'on calcule la température absolue de combustion au moyen de la chaleur de combustion $q = 702^{\text{cal}},34$ qu'ils ont déterminée (p. 480) et de la chaleur spécifique $c = 0,18494$ des produits

de l'état final correspondant à la moyenne de leurs expériences, on trouve :

$$T_0 = 3798^\circ,$$

valeur comparable à celles que nous avons obtenues, surtout si l'on considère que la valeur de q doit être trop faible. Mais, si l'on applique la formule :

$$T_0 = 273 \frac{f}{p_0 w_0},$$

que nous établirons plus loin (p. 497) et dans laquelle f représente la force de la poudre, p_0 la pression atmosphérique normale et w_0 le volume à 0° et sous 0^m,760 des gaz permanents qui résultent de la combustion de 1^e de la substance, on aura, dans le cas des expériences de Noble et Abel (les unités étant le décimètre, le kilogramme et le litre) :

$$f = 219300, \quad p_0 = 103,33, \quad w_0 = 267,$$

d'où :

$$T_0 = 2171^\circ,$$

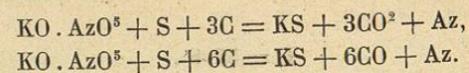
valeur encore inférieure à celle que Noble et Abel déduisent de considérations théoriques un peu différentes ($T_0 = 2505^\circ$, $t_0 = 2232^\circ$).

D'après Sarrau, on peut chercher l'explication de ces contradictions apparentes dans les effets de refroidissement des produits de la combustion par la paroi des enveloppes. Le calcul montre, en effet, que, dans les conditions de la pratique, l'abaissement de température dû au refroidissement par les parois peut atteindre 2000°, et que l'on est ainsi conduit à adopter une valeur trop forte pour le volume des produits liquides mesuré à la température de l'explosion. On peut donc conclure que la température de combustion de la poudre n'est sans doute pas fort éloignée de la température théorique, et que l'influence des enveloppes empêche seule de la réaliser.

a) Ancienne théorie.

On admettait autrefois que, dans la combustion de la poudre, le potassium s'unissait au soufre et le charbon à l'oxygène, de sorte qu'on pouvait représenter le phénomène par l'une des deux for-

mules :



La première formule, proposée par Chevreul, correspond à une poudre dont le dosage serait de 74,84 de salpêtre, 11,84 de soufre, 13,32 de charbon. Les proportions relatives des produits solides et gazeux seraient, en poids, de 59,22 et 40,78 p. 100; le volume des gaz permanents provenant de la combustion de 1^{re} de poudre serait de 331', et la quantité de chaleur dégagée ne dépasserait pas 738^{cal}.

Il est aujourd'hui démontré, par toutes les analyses des produits de la combustion, que cette théorie est sans fondement.

b) Théorie de Berthelot.

Berthelot a cherché à représenter les diverses réactions possibles par des formules chimiques, en prenant pour point de départ la composition des produits de la combustion établie par les différents expérimentateurs et en appliquant à l'ensemble de ces réactions le principe du maximum de chaleur (p. 480).

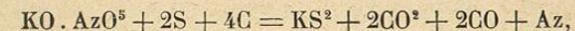
En examinant d'abord une poudre avec excès de nitre, la poudre de chasse de Bunsen et Schischkoff (p. 462) et la poudre de guerre de Linck (p. 466), Berthelot est arrivé aux résultats ci-après :

ESPÈCE DE POUDRE.	FORMULE DE LA RÉACTION.	CHALEUR dégagée p. 1 ^{re} .	VOLUME des gaz perman. p. 1 ^{re} .
Poudre avec excès de nitre (84, 8, 8)	$5\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + 3\text{S} + 8\text{C} = 3\text{KO} \cdot \text{SO}^3 +$ $+ 2\text{KO} \cdot \text{CO}^2 + 6\text{CO}^2 + 5\text{Az}.$	1019 ^{cal}	411 ^l
Poudre de chasse (*) (81,9, 10,8, 7,9)	$8\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + 6\text{S} + 13\text{C} = 5\text{KO} \cdot \text{SO}^3 +$ $+ 2\text{KO} \cdot \text{CO}^2 + \text{KS} +$ $+ 11\text{CO}^2 + 8\text{Az}.$	981	216
Poudre de guerre (*) (78,7, 12,85, 8,55)	$8\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + 6,5\text{S} + 15\text{C} = 4\text{KO} \cdot \text{SO}^3 +$ $+ 2,75\text{KO} \cdot \text{CO}^2 + 1,25\text{KS} +$ $+ 11,5\text{CO}^2 + 0,75\text{CO} + 8\text{Az}.$	940	225

(*) Le dosage indiqué ne correspond qu'à la portion de la matière qui a pris part à la réaction.

Pour la poudre de mine (65, 20, 15), l'hypothèse de la formation

exclusive de sulfure de potassium et de corps gazeux, en vertu de la formulé :



donnerait un dégagement de chaleur de 502^{cal} seulement. Si l'on admet une réaction intermédiaire entre celles de la poudre de chasse et de la poudre de guerre, on aura 764^{cal} avec un volume gazeux de 173^l.

Les résultats, en apparence contradictoires, des expériences de Noble et Abel (p. 476) ont conduit Berthelot à établir une théorie complète de la combustion de la poudre, dont nous indiquerons les points principaux.

Les composés qui résultent de la combustion de la poudre peuvent, d'après cette théorie, se ranger en 4 séries distinctes :

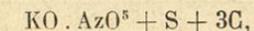
1° Les produits qui se forment à la température de l'explosion, après dissociation des éléments, composés stables à cette température;

2° Des produits accessoires, se formant également à cette température, mais qui n'y subsisteraient pas, résultant d'actions locales et soustraits par un brusque refroidissement à l'action décomposante des autres produits;

3° Des produits accessoires consécutifs, formés pendant la période de refroidissement;

4° L'hyposulfite de potasse, résultant de l'oxydation ultérieure du sulfure de potassium au contact de l'air atmosphérique.

Produits principaux stables. — Les produits de l'explosion sous volume constant de la poudre au dosage anglais (75, 10, 15), lequel correspond sensiblement à la formule :



peuvent se réduire à six : trois solides (KS, KO.SO³, KO.CO²) et trois gazeux (CO², CO, Az).

Berthelot remarque d'abord que, la proportion moyenne du sulfure de potassium (y compris le sulfure changé en hyposulfite) restant sensiblement constante, d'après les expériences mêmes de Noble et Abel, les variations du sulfate et du carbonate de potasse sont nécessairement corrélatives. Il établit ensuite le système des 5 équations suivantes, pour chacune desquelles nous indiquerons la

chaleur de combustion q , calculée d'après la théorie thermo-chimique (p. 480), et le volume w_0 des gaz permanents rapporté à 1^r de matière :

N ^{os}	ÉQUATIONS DE DÉCOMPOSITION.	q	w_0
1	$\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C} = \text{KS} + 3\text{CO}^2 + \text{Az} \dots \dots \dots$	738 ^{cal}	331 ^l
2	$\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C} = \text{KO} \cdot \text{CO}^2 + \text{CO} + \text{CO}^2 + \text{Az} + \text{S} \dots$	784	249
3	$\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C} = \text{KO} \cdot \text{CO}^2 + 1,5\text{CO}^2 + \text{Az} + \text{S} + 0,5\text{C} \dots$	860	208
4	$\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C} = \text{KO} \cdot \text{SO}^3 + 2\text{CO} + \text{Az} + \text{C} \dots \dots$	788	249
5	$\text{KO} \cdot \text{AzO}^5 + \text{S} + 3\text{C} = \text{KO} \cdot \text{SO}^3 + \text{CO}^2 + \text{Az} + 2\text{C} \dots \dots$	940	165

Dans le cas du maximum de carbonate, l'ensemble des réactions pourra être représenté par le système des équations n^{os} (1), (2) et (3), se développant simultanément sur des quantités de matière proportionnelles à 1/3, 1/2 et 1/6. Dans le cas du maximum de sulfate, on appliquera les équations n^{os} (1), (3), (4) et (5) à des quantités de matière proportionnelles à 1/3, un peu moins de 1/2, 1/8 et 1/12. Ces 5 équations simultanées représentent ainsi les cas limites et approximativement les cas intermédiaires pour la poudre au dosage anglais : un excès de salpêtre accroîtrait le sulfate de potasse et l'acide carbonique, ainsi que la quantité de chaleur; un excès de charbon augmenterait l'oxyde de carbone et le volume gazeux.

On aura une vérification remarquable de cette théorie si l'on compare les valeurs calculées, dans chacun des deux cas, de la chaleur de combustion q et du volume gazeux w_0 avec celles que Noble et Abel ont déduites de leurs expériences. On obtient ainsi, en effet :

ÉLÉMENTS à comparer.	VALEURS CALCULÉES.		VALEURS MESURÉES par Noble et Abel.
	Cas du maximum de carbonate.	Cas du maximum de sulfate.	
q	781 ^{cal}	776 ^{cal}	702 ^{cal} ,34
w_0	270 ^l	267 ^l	267 ^l

Nous avons déjà remarqué (p. 480) que l'évaluation de la chaleur

de combustion, faite par Noble et Abel, doit être un peu trop faible.

Produits accessoires instables. — Les produits accessoires (C^2H^4 , H, KCys^2 , KO, CyO) résultent de réactions isolées. Le gaz des marais se forme par la décomposition du charbon de bois. L'hydrogène dérive du charbon et de la vapeur d'eau. Le sulfocyanure et le cyanate proviennent de l'action du charbon et du soufre sur le salpêtre.

Produits accessoires consécutifs. — Les produits accessoires consécutifs formés pendant le refroidissement sont le sesquicarbonate d'ammoniaque et l'hydrogène sulfuré, qui prennent naissance par l'action de la vapeur d'eau, provenant de l'eau hygrométrique de la poudre ou de l'hydrogène du charbon, sur le cyanate de potasse ou sur le sulfure de potassium. Si l'hyposulfite de potasse préexiste il se forme à très-petite dose pendant le refroidissement, par la réaction de l'acide sulfureux et du sulfure de potassium.

Hyposulfite de potasse. — Federow avait cherché à expliquer la présence de l'hyposulfite de potasse à l'aide de réactions directes du charbon ou du soufre sur le sulfate ou sur le carbonate de potasse déjà formés. Toutes ces réactions donneraient lieu à une absorption de chaleur : cette chaleur étant fournie par les réactions principales et accessoires, il faudrait que l'hyposulfite fût plus stable, à la température de la réaction, que le sulfate ou le carbonate de potasse qui le produisent, c'est-à-dire qu'il fût indécomposable à la température qui dissocie ces deux sels, ce qui n'a pas lieu. Diverses raisons conduisent à admettre que ce sel dérive du sulfure de potassium par absorption de l'oxygène de l'air au cours des manipulations. Federow remarque, en effet, que l'hyposulfite se développe surtout en vase ouvert, et le sulfure sous pression. D'ailleurs, Noble et Abel ne faisant pas figurer l'eau dans leurs produits, il en résulte une compensation de deux erreurs de signes contraires : perte d'oxygène et d'hydrogène sous forme d'eau, gain d'oxygène fixé sur le sulfure.

Conclusion. — En résumé, l'explosion de la poudre donne d'abord naissance, d'après Berthelot, à tous les corps stables dans les conditions de l'expérience, dans des proportions relatives qui varient avec les circonstances locales de mélange et d'inflammation. Si ces corps restaient en contact pendant un temps suffisant, ils seraient soumis à des actions réciproques capables de les amener à un état unique,

répondant au maximum de chaleur dégagée, c'est-à-dire à l'état de sulfate et d'acide carbonique, d'après l'équation n° (5); mais le refroidissement subit qu'ils éprouvent ne permet pas à cet état de se réaliser. Cependant chacun de ces produits n'en est pas moins formé suivant une loi régulière, et la transformation chimique de la poudre est exprimée, dans tous les cas, par le système des équations principales simultanées et des équations auxiliaires que nous avons indiquées.

§ III.

POTENTIEL.

On appelle *potentiel* d'une substance explosive le travail maximum que l'unité de poids de cette substance est capable d'effectuer, dans le cas idéal d'une gazéification totale et d'une détente adiabatique indéfinie.

THÉORÈME. *Le potentiel d'une substance explosive s'obtient en multipliant sa chaleur absolue de combustion par l'équivalent mécanique de la chaleur.*

Si l'on considère, en effet, l'unité de poids de la substance gazéifiée, on aura, en vertu du principe fondamental de la thermodynamique et dans le cas d'une transformation adiabatique :

$$0 = cdT + \frac{d\mathcal{E}}{E},$$

en désignant par $d\mathcal{E}$ l'élément de travail correspondant à la variation de température dT . On en tire l'expression du potentiel H :

$$H = -E \int_{T_0}^0 cdT = E \int_0^{T_0} cdT,$$

d'où (p. 477) :

$$H = EQ,$$

quelles que soient d'ailleurs les variations de la chaleur spécifique avec la température ou par le fait des dissociations ou recompositions chimiques se produisant pendant la détente.

Cette expression du potentiel, appliquée à diverses substances explosives, a donné les résultats suivants, obtenus en multipliant par 436 les chaleurs de combustion mesurées par Roux et Sarrau (p. 479) :

SUBSTANCE EXPLOSIVE.	POTENTIEL.
	tonneaux-mètres
Poudre de chasse fine.	370
Poudre à canon.	347
Poudre à fusil, dite B.	337
Poudre de commerce extérieur.	321
Poudre de mine ordinaire.	267
Chlorure d'azote.	148
Nitroglycérine.	778
Coton-poudre.	489
Picrate de potasse.	366
Mélange de { picrate de potasse. 53	420
{ salpêtre. 45	
Mélange de { picrate de potasse. 50	534
{ salpêtre. 50	

On remarquera que le potentiel de la poudre de mine est notablement moindre que celui des autres poudres. Cette infériorité se trouve être, dans ce cas particulier, de peu d'importance, puisque la force de la substance est à peu près seule à considérer au point de vue des effets de rupture : or, nous verrons (p. 499) que toutes les poudres ont sensiblement la même force.

Noble et Abel ont calculé, pour des détentes variant de 1 à 20 fois le volume v_0 de la poudre, le travail théorique que peut effectuer la substance, à l'aide de la formule :

$$\mathcal{E}_v = \int_{v_0}^v pdv,$$

dans laquelle ils ont remplacé la pression p par l'expression qu'ils avaient déduite de leurs expériences. Le travail a ainsi varié de 3214 à 87244 kilogrammètres par kilogramme de poudre brûlée. Noble et Abel ont, en outre, calculé et résumé dans un tableau synoptique : 1° le travail total réalisé par kilogramme de poudre brûlée pour