

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

BERTHELOT

De la chaleur de combinaison rapportée à l'état gazeux

Annales scientifiques de l'É.N.S. 2^e série, tome 6 (1877), p. 63-99 (supplément)

[<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1877_2_6__S63_0>](http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1877_2_6__S63_0)

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1877, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

DE LA

CHALEUR DE COMBINAISON

RAPPORTÉE

A L'ÉTAT GAZEUX,

PAR M. BERTHELOT,

MEMBRE DE L'INSTITUT (ACADÉMIE DES SCIENCES).

§ I. — Combinaisons formées sans condensation.

1. Lorsque deux éléments, pris dans un état aussi voisin que possible de celui de gaz parfait, se combinent sans condensation, la chaleur dégagée est indépendante de la température : c'est une constante que l'on peut appeler la *chaleur atomique de combinaison*.

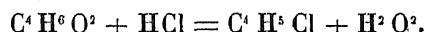
En effet, la variation de la chaleur de combinaison est exprimée, comme je l'ai dit ailleurs ⁽¹⁾, par la différence $U - V$, U étant la chaleur absorbée par les éléments pendant l'intervalle de température que l'on considère, et V étant la chaleur absorbée par le composé : chacune de ces quantités est égale au produit des chaleurs spécifiques des corps envisagés par l'intervalle de température, dans le cas où il n'y a pas de changement d'état. Or les expériences de M. Regnault ont établi que les gaz composés formés à volumes égaux et sans condensation (gaz chlorhydrique, bioxyde d'azote) possèdent une chaleur spécifique égale à celle des gaz simples, sous le même volume. Tous les gaz simples ayant en principe la même chaleur spécifique sous le même volume, il en résulte que la chaleur spécifique moléculaire des gaz composés formés sans condensation est égale à la somme de celles des gaz simples

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3^e série, t. VI, p. 303.

qui les composent. Pour de tels gaz composés, on a dès lors à toute température $U = V$, c'est-à-dire que la variation de la chaleur de combinaison avec la température : $U - V = 0$.

2. Ces relations sont également vraies, que l'on opère à pression constante ou à volume constant. La chaleur de combinaison pour les gaz parfaits formés sans condensation est donc indépendante de la pression, aussi bien que de la température.

3. On peut admettre qu'il existe en principe des relations semblables pour toutes les réactions entre gaz simples ou composés, telles que *la somme des volumes demeure constante*. Soit, par exemple, la formation des éthers



En appelant c la chaleur spécifique rapportée au poids moléculaire, je tire des nombres de M. Regnault

$$\Sigma c = 20,8 + 6,7 = 27,5 = U,$$

$$\Sigma c_1 = 17,7 + 8,6 = 26,3 = V,$$

valeurs très-voisines de l'égalité.

Toutefois les chaleurs spécifiques des gaz composés étant généralement variables avec la température et la pression, et cela suivant des lois propres à chaque gaz, l'égalité précédente ne saurait être regardée que comme approximative.

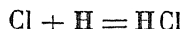
Examinons maintenant quels changements la combinaison apporte à ces trois données caractéristiques des gaz : la température, la pression et le volume.

4. On appelle *température de combustion* d'un mélange gazeux la température que prendraient les gaz formés dans une réaction, si toute la chaleur dégagée était employée à les échauffer. Si deux gaz, voisins de l'état parfait, se combinent sans condensation, en dégageant une quantité de chaleur Q , l'excès de température T que prendra le système sera donné par la formule

$$T = \frac{Q}{C},$$

C étant la chaleur spécifique moléculaire du composé, évaluée entre la

température initiale et la température T . Soit, par exemple, l'union du chlore et de l'hydrogène; la réaction



dégage $+ 22^{\circ},000$ ou 22000 calories.

La chaleur moléculaire du gaz chlorhydrique à pression constante, rapportée au poids $36^{\text{gr}},5$, étant égale à $6^{\text{cal}},8$, on aura

$$T = 3235^{\circ} \text{ à pression constante.}$$

A volume constant, la chaleur moléculaire du gaz chlorhydrique étant égale à $4,8$:

$$T_1 = 4166^{\circ}.$$

Si la température initiale était égale à zéro, 3235 degrés seraient donc en théorie la température acquise par les produits de la combustion opérée à pression constante : 4166 degrés, à volume constant.

Si la température initiale est t , les produits devront acquérir une température $T + t$, c'est-à-dire que *la température initiale s'ajoute à la température de combustion théorique*. Il y aurait donc avantage à échauffer à l'avance les gaz élémentaires, pour obtenir une température finale plus élevée.

5. *Dissociation*. — Mais ces conclusions supposent que le composé puisse exister, sans éprouver aucune décomposition à la température de combustion indiquée par le calcul. Or il n'en est point ainsi, le gaz éprouvant en général, à cette température, une décomposition plus ou moins avancée. C'est là ce que M. H. Sainte-Claire Deville a désigné sous le nom de *dissociation*. A mesure que la température s'abaisse, les gaz élémentaires se recombinent; la proportion combinée s'accroît ainsi, pour ne devenir totale qu'à une température beaucoup plus basse. A une température donnée, la proportion combinée est, en général, d'autant plus grande que la pression est plus considérable. Les lois précises de ces variations ne sont pas encore bien connues. Nous y reviendrons. Nous nous bornerons à remarquer ici que la température réelle atteinte dans la formation d'un composé dépend évidemment de la proportion réellement combinée. La connaissance de cette température réelle est

essentielle, lorsqu'on veut évaluer l'effet utile des flammes dans les applications ⁽¹⁾.

Supposons que la chaleur de combinaison correspondant à la portion qui se combine soit constante et identique (pour un même poids de matière réellement combinée) avec la chaleur qui répond à la combinaison intégrale, hypothèse qui peut être admise pour les gaz composés formés sans condensation. Admettons, en outre, que cette portion représente une fraction k du poids total; alors on aura

$$T = k \frac{Q}{C}.$$

Observons que k pourrait être calculé par un simple problème de maximum, si l'on connaissait la relation générale qui existe entre cette quantité et la température

$$k = f(t).$$

Il est essentiel de faire remarquer encore que les phénomènes de dissociation ne changent pas l'*effet utile* des combustions dans une circonstance donnée, toutes les fois qu'ils ne s'exercent qu'à une température supérieure à celle à laquelle l'effet utile est produit

6. *Pression.* — Supposons la réaction entre deux gaz élémentaires opérée à volume constant sans condensation, la température initiale étant zéro et la pression initiale H . Le mélange prendrait, si la combinaison pouvait être intégrale, une température T_1 ,

$$T_1 = \frac{Q}{C_1},$$

Q étant la chaleur dégagée et C_1 la chaleur moléculaire du composé à volume constant.

Dès lors la pression deviendra

$$P = H \left(1 + \alpha \frac{Q}{C_1} \right) = H \left(1 + \frac{1}{273} \frac{Q}{C_1} \right).$$

⁽¹⁾ Voir la *Leçon* faite par M. Debray devant la Société chimique de Paris en 1861, p. 62 et 66; chez Hachette.

Soit pour la combinaison du chlore et de l'hydrogène, pris sous une pression initiale de 1 atmosphère,

$$P = 16^{\text{atm}}, 2.$$

Mais c'est là une limite théorique, à cause des phénomènes de dissociation.

Soit k la fraction réellement combinée, on aura, en supposant que la chaleur spécifique du gaz chlorhydrique soit constante, indépendante de la température et de la pression, et égale à celle de ses éléments,

$$P = H \left(1 + \frac{1}{273} k \frac{Q}{C_1} \right),$$

expression qui permettra de calculer k et T , si P est déterminé par expérience, comme la chose peut se faire. Le problème de la dissociation devient par là accessible à des expériences directes.

7. *Volume.* — Supposons encore la réaction intégrale de deux gaz élémentaires unis sans condensation, la température initiale étant zéro et le volume initial V_0 . En opérant à pression constante, ce volume deviendra

$$V = V_0 \left(1 + \frac{1}{273} \frac{Q}{C} \right).$$

Soit, pour la combinaison du chlore et de l'hydrogène,

$$V = V_0 \times 12,8.$$

C'est encore là une limite théorique, à cause de la dissociation.

La connaissance du volume réel, si elle pouvait être obtenue par expérience, permettrait d'évaluer la proportion réellement combinée.

8. Nous allons appliquer ces principes généraux aux divers cas où l'on a mesuré la chaleur dégagée par la réaction des gaz simples, combinés sans condensation.

*Chaleur dégagée par la formation des gaz composés obtenus
sans condensation ⁽¹⁾.*

Noms,	Éléments gazeux.	Composé.	Équivalent du composé gazeux (poids moléculaire).	Chaleur dégagée.	
				Nombre adopté.	Nombres donnés par divers auteurs.
Acide chlorhydrique..	H + Cl	HCl	36,5	[+ 22,0] Th.;	+ 23,8 F.S.; + 24,0 Ab.
» bromhydrique..	H + Br	HBr	81	[+ 13,5] B.;	+ 14,3 F.S.; + 12,4 Th.
» iodhydrique....	H + I	HI	127	[− 0,8] Th.B.;	+ 1,2 F.S.
Bioxyde d'azote.....	Az + O ²	AzO ²	30	[− 43,3] B.	

Ces nombres donnent lieu à diverses remarques.

La chaleur de formation du bioxyde d'azote est la seule qui puisse être regardée en fait comme complètement indépendante de la température, du moins entre zéro et 200 degrés, la chaleur moléculaire du bioxyde d'azote étant réellement égale à la somme de celle de ses éléments, d'après les expériences de M. Regnault faites entre ces limites.

Mais il n'en est pas de même pour les hydracides; en effet, la chaleur moléculaire du chlore et du brome gazeux, au moins jusque vers 200 degrés, surpasse celle de l'hydrogène, étant égale à + 8,6 pour le chlore, $\text{Cl}^2 = 71^{\text{er}}$, et à + 8,8 pour le brome, $\text{Br}^2 = 160^{\text{er}}$. Par suite, la variation de la chaleur de combinaison avec la température n'est pas nulle, mais égale à

$$(4,3 + 3,4 - 6,8 = + 0,9) (T - t)$$

pour l'acide chlorhydrique. Les acides bromhydrique et iodhydrique doivent offrir une variation analogue, mais la chaleur moléculaire de ces gaz n'a pas été déterminée. Si cette variation conservait la même valeur jusqu'à 500 degrés, ce qui est admissible, la chaleur de formation de ces trois gaz serait accrue de + 0,45 : variation minime pour le gaz chlorhydrique, mais qui tend à rapprocher de zéro la chaleur

(¹) Les nombres ci-dessus ont été déduits des expériences, en tenant compte des chaleurs de fusion et de vaporisation du brome et de l'iode, aussi bien que de leurs chaleurs spécifiques, dans l'état solide et liquide. — Les noms des auteurs des expériences sont remplacés par les initiales suivantes : Ab = Abria; An = Andrews; B = Berthelot; D = Dulong; Dv = Deville; F = Favre; Gr = Grassi; H = Hautefeuille; Hs = Hess; R = Regnault; S = Silbermann; Th = Thomsen; Tr = Troost.

de formation du gaz iodhydrique à 500 degrés. A cette température, le dernier gaz est d'ailleurs en partie dissocié.

Si j'insiste sur ces observations, c'est qu'elles vont trouver une application importante.

9. *Rapports multiples entre les quantités de chaleur dégagées.* — On s'est demandé si les quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques ne seraient pas des multiples d'une même unité, qui devrait se retrouver dans toutes les réactions; cette question, soulevée à l'occasion des expériences de Dulong sur les deux degrés d'oxydation de l'étain, a été depuis agitée par Hess, par MM. Favre et Silbermann, en dernier lieu par M. Thomsen. Aucun raisonnement, *a priori*, n'établit la probabilité d'une telle relation. C'est donc une question purement empirique. Pour que la recherche de ces relations multiples ait quelque chance de succès, il est indispensable d'éliminer l'influence, variable d'un corps à l'autre, des changements d'états physiques, changements dont les effets s'ajoutent à ceux des changements purement chimiques. On y parvient en rapportant les réactions à l'état gazeux parfait, et en comparant des corps qui occupent tous le même volume gazeux, tant avant qu'après la réaction. Les trois hydracides dérivés des éléments halogènes remplissent très-bien ces conditions; en outre, ils appartiennent à une même famille chimique, ce qui rend la comparaison plus étroite.

Or la formation des trois hydracides gazeux, au moyen des éléments gazeux, dégage :

Pour HCl.....	+ 22,0
Pour HBr.....	+ 13,5
Pour HI.....	— 0,8

Ces nombres ne sont pas les multiples d'une même unité; cependant on ne peut s'empêcher de remarquer qu'ils sont fort voisins des nombres 0, 11 et 22, qui appartiennent tous les trois à la progression 11 *n*. Ce rapprochement est-il fortuit? ou bien les nombres observés s'y conformeraient-ils exactement, si l'on pouvait écarter toute cause perturbatrice?

Poursuivons cette discussion. On peut se demander encore si la relation cherchée n'existerait pas entre les températures, ou les volumes,

ou les pressions des trois gaz au moment de leur formation ; c'est-à-dire en supposant qu'ils conservent toute la chaleur dégagée par la réaction des éléments. Les changements de volume, par exemple, sont-ils régis dans ce cas par quelque loi analogue à celle qui a été observée lorsque les combinaisons gazeuses sont ramenées à la même température ?

On a, d'après les quantités de chaleurs dégagées :

	Températures à pression constante.	Volumes à pression constante.	Pressions à volume constant.
Pour HCl.	+ 3235°	$V_0 \times 12,8$	$16,2^{\text{atm}}$
Pour HBr.	+ 1985	$V_0 \times 8,3$	11,3
Pour HI.	- 118	$V_0 \times 0,6$	0,4

Les relations de proportionnalité sont plus éloignées d'être ainsi vérifiées que si l'on compare directement les quantités de chaleur ; cependant les rapports demeurent assez simples, soit 0 : 2 : 3, pour les volumes comme pour les pressions.

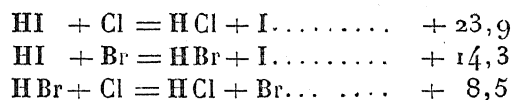
10. Entre les trois hydracides, il en est un qui paraît *formé avec absorption de chaleur*, du moins à la température ordinaire : c'est l'acide iodhydrique. Pour un tel corps, la chaleur de combinaison serait négative, et il y aurait diminution de volume ou de pression lors de la combinaison des éléments. Mais il convient d'observer que cette combinaison n'a pas lieu à la température ordinaire : elle s'effectue seulement vers le rouge sombre, et dans des conditions de dissociation, dont il est difficile d'évaluer avec précision l'influence sur la chaleur de combinaison.

A fortiori, la formation directe du bioxyde d'azote, qui absorberait — 43,3 en donnant lieu à un abaissement théorique de — 6037 degrés, est-elle impossible.

11. *Réactions diverses opérées sans changement de volume.* — Examinons encore quelques réactions entre les gaz, opérées à pression constante, sans changement de volume.

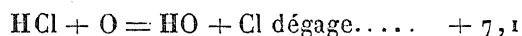
1° Telles sont les *substitutions entre le chlore, le brome, l'iode*. Tous

les corps supposés gazeux, on aurait :



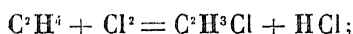
Ces quantités ne changent guère avec la température initiale.

Mais il en serait autrement si le volume des produits n'était pas égal à celui des composants, comme il arrive dans la réaction suivante :



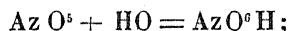
Les composants occupant ici 5 volumes et les produits 4 volumes, le travail extérieur développé pendant un changement de température ne serait plus le même si l'on opérait à des températures initiales différentes. Par suite, la chaleur dégagée par la réaction irait sans cesse en augmentant avec l'élévation de température, soit de + 0,1 environ pour chaque intervalle de 200 degrés.

2° *La substitution des corps halogènes à l'hydrogène dans les composés organiques* s'opère également sans changement de volume : soit la synthèse de l'éther méthylechlorhydrique



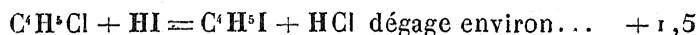
mais il n'existe aucun cas de ce genre pour lequel nous possédions les données d'un calcul thermique complet.

3° De même encore, *la fixation de l'eau sur les acides anhydres monobasiques*



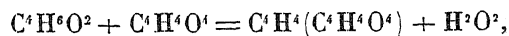
cette réaction dégage, entre les corps liquides, + 5,3. Elle doit produire une quantité de chaleur peu différente entre les corps gazeux : mais nous ne pouvons pas la préciser exactement, faute de savoir la chaleur de vaporisation de l'acide azotique.

4° Citons également la *substitution réciproque des hydracides* dans les composés organiques, substitution qui s'opère si aisément :



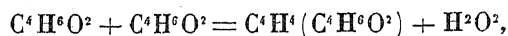
entre les corps gazeux.

5° La *formation des éthers composés* au moyen des acides et des alcools, soit l'éther acétique



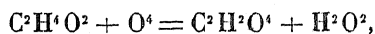
absorbe, tous les corps gazeux, — 6,6;

Celle des *éthers mixtes*, soit l'éther ordinaire



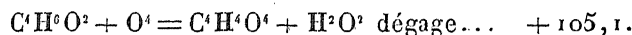
absorberait, tous les corps gazeux, — 3,6.

6° La *transformation des alcools en acides* par oxydation, soit l'alcool méthylique en acide formique, a lieu aussi sans changement de volume. Elle dégage



tous les corps gazeux : + 93,3;

De même, l'alcool ordinaire changé en acide acétique, tous les corps gazeux,



Dans toutes ces réactions, les quantités de chaleurs ne doivent guère varier avec la température, du moins entre les limites compatibles avec l'existence des corps réagissants et des produits.

§ II. — Combinaisons gazeuses formées avec condensation.

1. Voici les tableaux des quantités de chaleur dégagées par les combinaisons de cette nature; ces tableaux comprennent tous les cas observés :

I. — Composés oxygénés de l'azote.

	Éléments gazeux.	Équivalent gazeux du composé (poids moléculaire.)	Chaleur dégagée ou absorbée. Chiffre adopté.
Protoxyde d'azote.....	2(Az+ O)	2AzO = 22 × 2	[— 9,0 × 2] (F. et S.); (Th.)
Bioxyde d'azote.....	Az+ O ²	AzO ² = 30	[— 43,3] (B.)
Acide azoteux.....	2(Az+ O ³)	2AzO ³ = 38 × 2	[— 32,8 × 2] (B.)
Acide hypoazotique...	Az+ O ⁴	AzO ⁴ = 46	[— 24,3] (B.)
Acide azotique.....	2(Az+ O ⁵)	2AzO ⁵ = 54 × 2	[— 22,3] (B.)

II. — *Corps formés avec condensation, dans le rapport de 3 volumes à 2 volumes.*

	Éléments gazeux.	Équivalent gazeux du composé.	Chaleur dégagée ou absorbée.	
			Chiffre adopté.	Données des auteurs.
Ozone.	$2(O + O^2)$	$2O^3 = 24 \times 2$	$[-14,8 \times 2](B.)$	
Eau gazeuse.	$2(O + H)$	$2HO = 9 \times 2$	$[+29,0 (^1)]$	+29,3 (D., H.) +29,0 (F. et S.); +29,2 (Gr.) +28,4 (An.); +28,7 (Th.)
Hydrog. sulfuré..	$2(S + H)$	$2HS = 17 \times 2$	$[+3,6 \times 2](H., Th.)(^2)$	
Ac. hypochloreux.	$2(O + Cl)$	$2ClO = 43,5 \times 2$	$[-8,3 \times 2];$	-9,0 (Th.); -7,6 (B.)
Acide sulfureux...	$2(S + O^2)$	$2SO^2 = 32 \times 2$	$[+34,55]B.$	+41,6 (D); +41,1 (Hs.) +36,9 (An); +35,6 (F.S.)
Ac. carbonique (^3).	$2(O + CO)$	$2CO^2 = 22 \times 2$	$[+34,5 \times 2];$	+36,9 (D.); +33,6 (F.S.) +33,0 (Gr.); +34,0 (An.) +33,4 (Th.); +34,25 (B.)

III. — *Corps composés formés avec condensation, dans le rapport de 2 volumes à 1 volume.*

Ammoniaque.....	$Az + H^3$	$AzH^3 = 17$	$[+26,7](Th.); +22,7(F.S.)$
-----------------	------------	--------------	-----------------------------

Les données de ces tableaux fournissent les éléments convenables pour la discussion de nombreuses questions, les unes chimiques, les autres physiques, relatives à la formation des corps composés. Nous allons en signaler quelques-unes.

2. *Proportions multiples.* — Soit d'abord la question fondamentale des proportions multiples. La série des cinq combinaisons entre l'azote et l'oxygène, toutes combinaisons formées avec absorption de chaleur,

(¹) On admet que la chaleur de vaporisation de l'eau à zéro est égale à 5,45 pour 9 grammes d'eau, d'après les données de M. Regnault.

(²) On admet que la transformation du soufre solide en soufre gazeux absorbe — 1,3 pour $S = 16^{66}$; d'après les données connues relatives aux chaleurs de fusion et de vaporisation de ce corps.

(³) Le calcul a été fait pour la combustion de l'oxyde de carbone, l'état gazeux du carbone ne pouvant être calculé.

donne lieu aux rapprochements suivants :

$\text{Az} + \text{O} = \text{AzO}$	absorbe ...	- 9,6
$\text{AzO} + \text{O} = \text{AzO}^2$	» ...	- 34,3
$\text{AzO}^2 + \text{O} = \text{AzO}^3$	dégage	+ 10,5
$\text{AzO}^3 + \text{O} = \text{AzO}^4$	» ...	+ 8,5
$\text{AzO}^4 + \text{O} = \text{AzO}^5$	»	+ 2,0

Les deux premiers composés sont formés, par voie indirecte, avec une absorption de chaleur croissante; comme s'il se constituait par là un groupement spécial ou radical, apte à former ensuite, par voie de combinaison directe, les autres composés. À partir du bioxyde d'azote, en effet, il y a dégagement de chaleur dans la formation directe de l'acide azoteux et de l'acide hypoazotique.

Le caractère successif de ces deux formations, également directes, peut être établi par l'expérience (1). La chaleur dégagée va en diminuant : de l'acide azoteux à l'acide hypoazotique et à l'acide azotique, dernier composé qui ne peut être obtenu par fixation immédiate d'oxygène sur le composé précédent.

Bien que sa formation ne réponde pas au dégagement maximum de chaleur, l'acide hypoazotique constitue le terme le plus stable de la série, du moins quant à l'aptitude à se décomposer par la chaleur : l'acide azoteux n'existant guère qu'à l'état dissocié, et l'acide azotique se décomposant de même sous l'influence d'une faible élévation de température, en formant de l'acide hypoazotique, mais sans donner lieu à une dissociation réversible.

Le bioxyde d'azote est également moins stable que le protoxyde, qu'il reproduit d'abord, en même temps que l'acide hypoazotique, lorsqu'on le décompose soit par une température voisine de 500 degrés, soit par l'effluve électrique.

Ce sont là des relations assez compliquées, qui montrent la difficulté d'établir une relation générale : soit entre la *stabilité* des corps et la chaleur dégagée dans leur formation, soit entre la *proportion* des éléments et celle de la chaleur dégagée.

Les autres combinaisons inscrites dans le tableau ne fournissent au-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 5^e série, t. VI, p. 193 et 194.

cune nouvelle donnée, correspondante à la question des proportions multiples. Cependant voici quelques autres nombres relatifs à des corps gazeux, dont les éléments ne sont pas connus sous forme gazeuse, mais qui forment des composés gazeux en proportion multiple.

Tels sont les *hydrures de carbone* :

L'acétylène et l'hydrogène, $2(C^2H + H)$, forment l'éthylène $(C^2H^2)^2$, en dégageant + 28^{Cal}.

L'éthylène et l'hydrogène, $2(C^2H^2 + H)$, forment le méthyle $(C^2H^3)^2$, en dégageant une quantité de chaleur qui n'a pas été mesurée directement, mais qui doit être voisine de. + 18.

Enfin le méthyle et l'hydrogène, $2(C^2H^3 + H)$, produiraient le formène C^2H^4 , en dégageant. + 8.

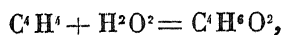
On observe ici une progression décroissante des quantités de chaleur, analogue à celle qui caractérise les oxydes de l'azote.

Il y a également changement dans la condensation en passant du méthyle au formène, précisément comme en passant de l'acide azoteux à l'acide hypoazotique.

Enfin, et cette remarque est capitale, les quatre hydrures de carbone, acétylène, éthylène, méthyle et formène, se transforment réciproquement les uns dans les autres à la température rouge, en formant des systèmes en équilibre; précisément comme le font le bioxyde d'azote, l'acide azoteux et l'acide hypoazotique, ceux-ci dès la température ordinaire. Les mêmes caractères généraux président à ces deux groupes de combinaisons formées en proportions multiples: rapprochement qui devient plus frappant encore, si l'on remarque que le terme fondamental dans la série des hydrures de carbone, c'est-à-dire l'acétylène $(C^2H)^2$, est formé depuis les éléments avec absorption de chaleur (— 32,0), précisément comme le bioxyde d'azote (— 43,3).

Voici encore deux groupes de composés formés en proportions multiples, avec des dégagements de chaleur susceptibles d'être évalués.

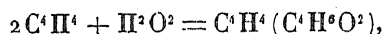
L'éthylène et l'eau gazeuse forment, en effet, suivant les proportions relatives, l'alcool gazeux,



réaction qui dégage. + 16,9,

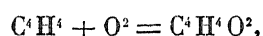
S.10.

et l'éther gazeux,

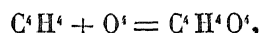


réaction qui dégage. + 36,3; soit 16,9 + 19,4.
Mais ces deux combinaisons ne peuvent être produites que par voie indirecte.

De même, l'éthylène et l'oxygène forment successivement : l'aldéhyde gazeux,



réaction qui dégage. + 48,
et l'acide acétique gazeux



réaction qui dégage. + 118; soit 48 + 70.
Ces deux combinaisons sont encore formées en proportions multiples. Le premier composé (aldéhyde) s'unit en effet directement à l'oxygène libre.

Dans ces deux exemples, la chaleur dégagée n'est pas égale pour les deux proportions; mais elle va croissant du premier terme au second, contrairement à ce qui arrive pour les hydrures de carbone et les oxydes d'azote.

3. Au lieu de comparer les proportions multiples, on pourrait chercher quelque relation numérique soit entre les composés d'une même famille, soit entre les composés formés avec une condensation pareille, soit encore entre les composés homologues. Mais les cas étudiés sont trop peu nombreux pour donner lieu à quelque observation générale: ni la comparaison entre l'hydrogène sulfuré et l'eau, ni celle des gaz formés dans le rapport de 3 volumes à 2 volumes ne manifeste de relation digne de quelque intérêt.

Le seul cas remarquable est celui de l'ozone, corps obtenu par la condensation de 3 équivalents d'oxygène, réduits aux deux tiers de leur volume primitif. Malgré cette condensation, l'ozone est formé avec absorption de chaleur, précisément comme les oxydes de l'azote, avec lesquels il offre tant de ressemblance. Réciproquement, l'ozone, en oxydant les autres corps, dégage plus de chaleur que l'oxygène libre: excès thermique qui explique l'énergie plus grande manifestée par l'ozone dans ses réactions.

4. Tous les rapprochements de nombres que l'on pourrait faire entre les quantités de chaleur dégagées par la combinaison des gaz et leur composition chimique sont sujets à des réserves, qui tiennent aux propriétés physiques des gaz et qu'il importe de développer maintenant.

En effet, pour que la chaleur dégagée par une réaction quelconque, opérée à volume constant et sur des gaz parfaits, fût une quantité invariable (*chaleur atomique de combinaison*), il faudrait admettre avec M. Clausius que la chaleur spécifique atomique de tous les gaz composés, prise à volume constant et dans l'état parfait, est la somme des chaleurs spécifiques atomiques de leurs éléments.

Malheureusement on ne connaît aujourd'hui avec certitude la chaleur spécifique à volume constant de presque aucun gaz composé, qui soit comparable à un gaz parfait. Aucune expérience n'a été faite sur de tels gaz à des températures et sous des pressions différentes.

Toutefois on ne peut être très-éloigné de la vérité, du moins pour les faibles pressions, en concluant leur chaleur spécifique moléculaire à volume constant de la chaleur spécifique moléculaire à pression constante : il suffit de regarder la différence de ces deux quantités comme équivalente au travail extérieur, c'est-à-dire comme égale à $1^{\text{cal}}, 93$ (¹).

5. Ce que nous connaissons, ce sont les chaleurs spécifiques à pression constante d'un certain nombre de gaz et de vapeurs, entre zéro et 200 degrés. Mais, toutes les fois qu'il y a *condensation* dans la combinaison opérée sous pression constante, le travail extérieur, produit par une variation quelconque de température, n'est pas le même pour les gaz primitifs et pour les produits de la réaction : la variation de la chaleur de combinaison comprend dès lors deux termes, dont l'un ne dépend pas des travaux intérieurs, seuls comparables en toute rigueur, au point de vue des affinités chimiques.

Il est facile de faire la part de ces deux effets par le calcul. Prenons en effet comme unité des volumes gazeux le volume occupé par 2 équivalents d'hydrogène, $H^2 = 2^{\text{gr}}$, soit $22^{\text{lit}}, 32$, et appelons n le

(¹) J'obtiens ce nombre en admettant le volume moléculaire d'un gaz quelconque égal à $22^{\text{lit}}, 32$ sous la pression normale et à zéro ; et l'équivalent mécanique de la chaleur comme égal à 436,1 (Regnault).

nombre de ces unités qui représente le volume occupé par les corps positifs, n' répondant au volume occupé par les produits : $n - n'$ représente la contraction produite par la réaction, valeur positive dans toutes les réactions, à deux ou trois exceptions près (¹). Or, la quantité de chaleur absorbée par le travail extérieur de dilatation de l'unité de volume, envisagée pendant 1 degré, est égale à 1^{cal},93. Pour $n - n'$ unités de volume, on aura donc $(n - n')$ 1,93, et pour l'intervalle $(T - t)$

$$1,93(n - n')(T - t).$$

Cette quantité est fort petite pour des intervalles de température inférieurs à 100 ou 200 degrés; mais elle devient considérable, si l'on envisage les intervalles de 1000 degrés.

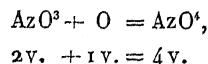
Pour l'eau, par exemple, $n - n' = \frac{1}{2}$; le travail extérieur absorbe donc

$$0,96(T - t),$$

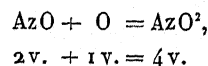
soit 96 calories pour un intervalle de 100 degrés, quantité fort petite par rapport à la chaleur de combinaison observée, qui est +29050 calories à zéro. Pour un intervalle de 1000 degrés, ce serait un accroissement de 960 calories, c'est-à-dire $\frac{1}{30}$ de la quantité totale.

6. Mais ce n'est pas là la principale difficulté qui se présente, dans l'évaluation absolue des quantités de chaleur dégagées par les combinaisons formées avec condensation. En effet, étant donnée la chaleur dégagée par une réaction opérée à la température ordinaire entre des corps gazeux, pour savoir ce qui se passe à une température beaucoup plus haute ou beaucoup plus basse, il faudrait connaître la valeur de la fonction $U - V$, laquelle dépend des *chaleurs spécifiques*

(¹) Telles que la transformation directe de l'acide azoteux en acide hypoazotique



ou le changement théorique du protoxyde d'azote en bioxyde



des gaz simples et des gaz composés, pris à diverses températures et sous diverses pressions.

D'après les nombres observés par M. Regnault, la somme des chaleurs moléculaires à pression constante des gaz composants (évaluées entre zéro et 200 degrés) est, dans la plupart des cas, plus grande que celle des gaz composés. D'où il résulte que l'on a $U > V$, au voisinage de la température ordinaire, jusque vers 200 degrés au moins, et même beaucoup plus loin, c'est-à-dire que la chaleur de combinaison sous pression constante croît, en général, avec la température.

Entre ces limites, on a, par exemple, pour le protoxyde d'azote, $Az^2O^2 = 44^{\text{gr}}$,

$$U - V = (10,3 - 9,9 = 0,4)(T - t),$$

pour la vapeur d'eau, $H^2O^2 = 18^{\text{gr}}$,

$$U - V = (10,3 - 8,6 = 1,7)(T - t),$$

pour l'ammoniaque, $AzH^3 = 17^{\text{gr}}$,

$$U - V = (13,7 - 9,6 = 4,1)(T - t), \dots$$

Si l'on opérait à volume constant, il conviendrait de retrancher de ces quantités un nombre qui ne doit pas s'écarter beaucoup de la chaleur correspondante au changement de travail extérieur produit par la condensation : soit $1,0(T - t)$ pour l'eau et le protoxyde d'azote ; $2,0(T - t)$ pour le gaz ammoniac, etc.

La chaleur de combinaison à volume constant doit donc croître avec la température pour l'eau gazeuse et le gaz ammoniac pris entre zéro et 200 degrés ; tandis qu'elle décroîtrait pour le protoxyde d'azote. Mais ces conclusions sont subordonnées aux valeurs adoptées pour les chaleurs spécifiques des gaz composés. Or les chaleurs spécifiques sont des quantités qui s'accroissent elles-mêmes rapidement avec la température, comme on le dira tout à l'heure ; de telle façon que la fonction $U - V$ ne tarde pas à prendre une valeur négative. La chaleur de combinaison, à partir de ce terme, deviendra au contraire décroissante avec la température, tant à pression constante qu'à volume constant ; le décroissement commençant même plus tôt et étant plus

rapide dans cette dernière condition. Je reviendrai tout à l'heure sur cette question.

Entre les limites mêmes de zéro et 200 degrés, les vapeurs des protochlorures de phosphore et d'arsenic, celles des chlorures de silicium, de titane et d'étain, ainsi que les vapeurs du sulfure de carbone et du chloroforme, réalisent, d'après les nombres de M. Regnault, la relation inverse $U < V$; d'après laquelle la chaleur de formation de ces composés depuis leurs éléments décroît à mesure que la température s'élève : décroissement d'autant plus net que les effets du travail extérieur sont de signe contraire; c'est-à-dire que, si l'on opérait à volume constant, la variation serait encore plus considérable.

Non-seulement ce décroissement a lieu, en envisageant les chaleurs spécifiques des éléments, telles qu'elles ont été observées, c'est-à-dire dans l'état solide du phosphore, de l'arsenic, du silicium, du soufre, du carbone, etc.; mais il n'est guère moins manifeste, si l'on suppose que ces éléments amenés à l'état gazeux possèdent la même chaleur moléculaire que les autres gaz simples. D'après cette hypothèse fort vraisemblable, on aurait, en effet, entre 0 et 200 degrés, et à pression constante, pour le chlorure de phosphore, $\text{PCl}^3 = 137^{\text{gr}}, 5$,

$$U - V = (13,7 - 18,6 = -4,9)(T - t),$$

pour le chlorure d'arsenic, $\text{AsCl}^3 = 181^{\text{gr}}, 5$,

$$U - V = (13,7 - 20,3 = -6,7)(T - t),$$

pour le sulfure de carbone, $\text{C}^2\text{S}^4 = 78^{\text{gr}}, 5$,

$$U - V = (10,3 - 11,9 = -1,6)(T - t),$$

pour le chloroforme, $\text{C}^2\text{HCl}^3 = 119^{\text{gr}}, 5$,

$$U - V = (17,1 - 19,1 = -2,0)(T - t),$$

pour le chlorure de silicium, Si^2Cl^4 ,

$$U - V = (17,1 - 22,4 = -5,3)(T - t),$$

pour le chlorure d'étain, Sn^2Cl^4 ,

$$U - V = (17,1 - 24,4 = -7,3)(T - t).$$

A volume constant, la décroissance devient plus considérable encore, puisqu'il faut en augmenter la valeur absolue des effets dus au travail extérieur. De là résulte un changement fort notable dans la chaleur de formation de ces composés avec la température: changement qui s'élèverait sous pression constante à 4900 calories pour le chlorure de phosphore, à 7300 calories pour le perchlorure d'étain, etc., étant donné un intervalle de 1000 degrés.

7. *Stabilité.* — Ce changement peut être tel que le signe de la chaleur de formation d'un composé vienne à changer avec la température: la combinaison dégageant de la chaleur à la température ordinaire, et en absorbant à une température plus haute. Par suite, une combinaison peut se produire directement à une certaine température et devenir impossible à une température plus haute. Cela est une conséquence de la relation $U - V < 0$. Elle s'accorde avec le fait bien connu que la stabilité des composés diminue en général avec la température.

Réciproquement, dans les cas où la relation inverse $U - V > 0$ subsiste pendant un intervalle considérable de température, il peut arriver qu'une combinaison directe, impossible à basse température parce qu'elle absorberait de la chaleur, devienne possible à une température plus élevée, à laquelle la réaction dégage de la chaleur. C'est ici le cas d'un composé gazeux dont la stabilité augmente avec la température: cas exceptionnel, mais dont on connaît cependant plusieurs exemples en Chimie.

8. Quoi qu'il en soit, les variations de la chaleur de combinaison Q_T , déterminée à une température T , sont faibles en général, pour les corps gazeux pris dans un intervalle de 100 à 200 degrés, parce qu'elles représentent une petite fraction de la valeur observée pour Q_T , laquelle, au contraire, est presque toujours un grand nombre. La chaleur de combinaison peut donc être regardée comme sensiblement constante dans la plupart des réactions gazeuses, tant qu'on n'opère pas entre des limites de température très-écartées.

Pour prévoir ce qui se passe entre des limites beaucoup plus étendues, telles que celles qui comprennent la *dissociation*, il faudrait connaître les chaleurs spécifiques des gaz composés à diverses températures.

9. Discutons les résultats, malheureusement peu nombreux, que nous possédons sur cette question; ils s'appliquent seulement au protoxyde d'azote, à l'acide carbonique, au gaz ammoniac, et par extension au sulfure de carbone et à l'éthylène.

Quelque limités que soient ces résultats, l'intérêt en est cependant considérable, attendu qu'ils comprennent les cas les plus généraux : à savoir les combinaisons exothermiques, aussi bien que les combinaisons endothermiques; les dissociations réversibles, aussi bien que les décompositions non réversibles.

1° La *chaleur moléculaire à pression constante* du protoxyde d'azote ($\text{Az}^2\text{O}^2 = 44^{\text{gr}}$) est représentée en fonction de la température par la relation

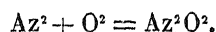
$$8,76 + 0,0055t \text{ (Regnault)}$$

ou

$$9,16 + 0,0057t \text{ (Wiedemann),}$$

celle des éléments étant égale à $+10,33$.

La chaleur moléculaire du gaz composé est donc moindre que celle de ses composants pour toute température inférieure à 285 degrés, d'après les nombres de Regnault; ou pour toute température inférieure à 206 degrés, d'après ceux de Wiedemann. Par suite on a $U > V$ jusqu'à cette limite, c'est-à-dire que la chaleur de combinaison des deux gaz, à pression constante, croît avec la température. Mais cette chaleur est négative (*voir* p. 72), et égale à -18000 calories pour la réaction théorique ⁽¹⁾



Vers 206 degrés (ou vers 285 degrés) sa valeur absolue serait accrue seulement de $+0,1$ environ.

Vers 285 degrés (ou vers 206 degrés) elle ne varie pas, car $U = V$.

Au-dessus de cette limite,

$$U < V,$$

c'est-à-dire que la chaleur dégagée va en diminuant; ou bien, ce qui est

(1) Rappelons ici que les chaleurs spécifiques sont exprimées en petites *calories* (quantités de chaleur capables d'élever de zéro à 1 degré 1 gramme d'eau); tandis que les chaleurs de combinaison sont exprimées en grandes *Calories* (quantités de chaleur capables d'élever de zéro à 1 degré 1 kilogramme d'eau), c'est-à-dire en unités mille fois aussi grandes.

la même chose, la chaleur absorbée devient de plus en plus considérable. Ce dernier effet est d'autant plus digne d'intérêt que le protoxyde d'azote se décompose en azote et oxygène au-dessus de 500 degrés, en dégageant de la chaleur. Mais l'azote et l'oxygène ne se recombinent pas lorsqu'on abaisse la température, c'est-à-dire que *la décomposition n'est pas réversible*, aucune combinaison directe entre les gaz ne pouvant avoir lieu avec absorption de chaleur.

Les déductions seraient analogues, mais pour des limites de température différentes, si l'on faisait intervenir la *chaleur spécifique à volume constant*; malheureusement cette quantité n'a pas été déterminée à diverses températures. Cependant on peut en général l'évaluer, au moins d'une manière approchée, en retranchant de la chaleur moléculaire à pression constante un nombre équivalent au travail extérieur, lequel absorbe $1^{\text{cal}},93$ pour l'unité de volume moléculaire des gaz qui obéissent aux lois de Mariotte et de Gay-Lussac. La chaleur spécifique moléculaire à volume constant du protoxyde d'azote ainsi calculée serait vers zéro, d'après les nombres de M. Regnault, 6,89; d'après ceux de M. Wiedemann, 7,23. D'après ces nombres, on devrait avoir le rapport des deux chaleurs

$$\frac{C}{K'} = 1,27.$$

En fait, les expériences de M. Regnault sur la vitesse du son donnent à peu près 1,33. La chaleur spécifique du protoxyde d'azote à volume constant vers zéro sera égale à 6,6 ou 6,9 suivant que l'on adopte l'un ou l'autre des chiffres ci-dessus pour la chaleur spécifique à pression constante : différence qui ne modifie pas sensiblement nos calculs ni nos conclusions. Mais on ne connaît aucune expérience qui permette de calculer la chaleur spécifique à volume constant aux températures élevées. Dès lors, nous admettrons, pour simplifier et comme susceptible de fournir des valeurs au moins très-approchées, le calcul théorique qui déduit la chaleur à volume constant de la chaleur à pression constante, en tenant compte seulement de la différence due au travail extérieur.

Nous aurons ainsi à diverses températures :

Pour les éléments..... $K = 7,46$

Et pour le composé..... $K = 6,89 + 0,0055t$.

Dès lors, on a $U > V$ jusqu'à 100 degrés : la chaleur de combinaison croît jusqu'à cette température.

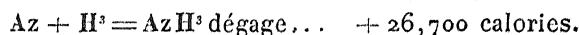
$U = V$ vers 100 degrés : la variation est nulle.

$U < V$ au delà de 100 degrés : la chaleur de combinaison décroît au delà de 100 degrés.

La formation du protoxyde d'azote est une réaction endothermique, la valeur de la chaleur dégagée étant négative et voisine de $-18,000$ vers zéro. Les divers changements que l'on vient de discuter ne sont pas susceptibles d'en changer le signe, ni même d'en altérer beaucoup la valeur absolue entre les limites de température envisagées ici.

Cependant il a paru utile de donner, au moins pour un seul exemple, le calcul régulier de la variation $U - V$, dans l'hypothèse d'une réaction opérée à volume constant. Nous n'y reviendrons pas pour les autres gaz, les données expérimentales étant insuffisantes et la discussion offrant dès lors peu d'intérêt.

2° Soit maintenant le gaz ammoniac, composé qui se forme (par voie indirecte), en dégageant pour les poids équivalents (17 grammes),



La chaleur moléculaire à pression constante du gaz ammoniac est représentée en fonction de la température par la formule

$$8,51 + 0,0053t \text{ (Wiedemann),}$$

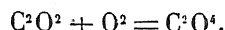
valeur inférieure à la somme des chaleurs moléculaires des composants (+ 13,7) pour toute température inférieure à 1000 degrés, mais qui lui deviendrait égale vers ce terme, pour la surpasser ensuite.

La chaleur dégagée sous pression constante par la formation théorique du gaz ammoniac croît donc sans cesse avec la température jusque vers 1000 degrés, température à laquelle elle atteindrait + 29,300. Au delà elle diminuerait. Mais à cette température le gaz ammoniac est décomposé complètement, ou à peu près. L'azote et l'hydrogène, une fois séparés à 1000 degrés, ne se recombinent point d'ailleurs par le fait d'un abaissement de température.

À volume constant : $U = V$ vers 600 degrés environ; à cette température la chaleur dégagée serait + 27,600; à 1000 degrés : + 27,000.

3° Venons à l'acide carbonique, et, pour arriver à des résultats plus

certain, envisageons la formation de ce gaz, non à partir du carbone, dont l'état gazeux est hypothétique et ne se réaliserait d'ailleurs qu'à une température excessivement élevée, mais à partir de deux gaz réels, l'oxyde de carbone et l'oxygène



La réaction de ces deux gaz dégage + 69,000 calories.

Il s'agit ici d'une *combinaison exothermique* et d'une *réaction réversible*, ces deux gaz pouvant être séparés au moins partiellement par une élévation de température et se recombinant à mesure pendant le refroidissement.

D'après M. Regnault, la chaleur moléculaire de l'oxyde de carbone sous pression constante est constante et égale à celle de ses éléments supposés gazeux sous le même volume : + 6,86. L'oxyde de carbone peut donc être assimilé aux composés formés sans condensation. La chaleur moléculaire de l'oxygène O^2 étant 3,47, on a $\Sigma c = + 10,33$ pour les composants. Quant au composé, sa chaleur moléculaire à pression constante, évaluée en fonction de la température,

$$C = 8,23 + 0,0117t, \text{ d'après Regnault,}$$

ou

$$8,59 + 0,0095t, \text{ d'après Wiedemann.}$$

Cette quantité est inférieure à la chaleur moléculaire des éléments jusque vers 180 degrés; elle lui devient égale vers cette température; puis elle la surpasse de plus en plus.

On aura donc jusqu'à 180 degrés

$$U > V.$$

Entre zéro et 180 degrés, l'accroissement dans la chaleur de combinaison sera égale à + 0,18, c'est-à-dire négligeable par rapport à 69,000.

A cette température

$$U = V;$$

au-dessus

$$U > V.$$

Jusqu'ici nous sommes restés dans la limite des faits observés; mais, si l'on veut prendre quelque idée de la dissociation, il est nécessaire

d'aller plus loin. Supposons, par exemple, que la chaleur spécifique de l'acide carbonique continue à croître avec la température, suivant la même loi que de -30 à $+180$ degrés : à la température $T + 180$, elle deviendra à peu près

$$10,3 + 1,06 \frac{T}{100}.$$

La chaleur absorbée par le gaz carbonique entre 180 degrés et T sera

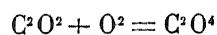
$$10,3T + 1,06 \frac{T^2}{200}.$$

La diminution de la chaleur de combinaison, à partir de 200 degrés, sera

$$U - V = 10,3T - 10,3T - 1,06 \frac{T^2}{200} = -\frac{1,06}{200} T^2,$$

très-sensiblement.

Si l'on admet que la réaction



dégage $+69000$ calories vers 200 degrés, on peut maintenant calculer à quelle température ce nombre deviendra nul :

$$T = \sqrt{\frac{69000 \times 200}{1,06}} = 3610 \text{ environ; } 180 + T = 3790.$$

A cette température de 3790 degrés, l'oxyde de carbone et l'oxygène ne dégageront plus de chaleur. Au-dessus leur union en absorberait. On peut admettre que telle serait la limite à laquelle l'acide carbonique est complètement décomposé sous la pression ordinaire. Cette limite est d'ailleurs dans l'ordre de grandeur que les observations de M. H. Sainte-Claire Deville auraient permis de prévoir.

L'acide carbonique posséderait donc, à partir de 200 degrés et au-dessus, une chaleur spécifique sous pression constante supérieure à celle de ses composants gazeux; de même que les protochlorures de phosphore et d'arsenic et les chlorures de silicium d'étain et de titane au-dessous de 200 degrés. Comme l'acide carbonique ne paraît offrir ni à cette température, ni même bien au delà, aucun indice de dissociation, pas plus que les chlorures phosphoreux et arsénieux, dans la condition

où leur chaleur spécifique a été mesurée réellement, on serait conduit à admettre que l'excès des chaleurs spécifiques représente une sorte de *transformation du gaz, laquelle en précède la décomposition*.

On voit, en outre, que la chaleur de combinaison qui répond à la portion des deux composants réellement combinés, soit avant, soit pendant la période de dissociation, ne saurait être regardée comme une constante.

Cependant, à partir d'une température voisine du rouge, la décomposition réelle de l'acide carbonique commence, et l'expression théorique donnée plus haut pour sa chaleur spécifique ne semble plus devoir être appliquée qu'à la partie du gaz carbonique non décomposé.

Toutes ces déductions se rapportent à une réaction opérée sous pression constante. A volume constant, on aurait, d'après les conventions présentées plus haut,

$$U - V = [7,44 - 6,48 - 0,0053(T - t)](T - t).$$

Jusqu'à 90 degrés, $U > V$; $U = V$ vers 90 degrés. Puis la chaleur dégagée décroît; la loi de variation indiquée donnant 3700 degrés environ, pour la température à laquelle la réaction ne produirait plus de chaleur.

Ces résultats sont indépendants de la dissociation; c'est-à-dire qu'ils s'appliquent soit à la totalité des gaz, dans l'hypothèse d'une combinaison totale, soit à la fraction réellement combinée, dans l'hypothèse d'une combinaison incomplète.

Dans un cas comme dans l'autre, la formule donnée plus haut représente ce que j'appellerai la *température de dissociation totale*. Elle ne présente une signification chimique définie que dans les cas de *décomposition réversible*, c'est-à-dire dans les cas où le composé détruit par l'échauffement se reforme en sens inverse pendant le refroidissement.

La température de dissociation totale, à volume constant, se déduit aisément de la température limite calculée d'après les hypothèses précédentes pour une pression constante.

En général, soit Q_0 la quantité de chaleur dégagée par la réaction d'un système quelconque de composants à la température zéro; soit Q_T la quantité analogue à la température T ; soient c_1, c_2, \dots les chaleurs

spécifiques élémentaires des composants, c'est-à-dire le rapport limite $\frac{dc}{dt}$ pour chacun de ces corps; de même, soient c'_1, c'_2, \dots les chaleurs spécifiques élémentaires des composés, toutes ces chaleurs spécifiques étant rapportées aux poids moléculaires; les quantités $c_1, c_2, c_3, \dots, c'_1, c'_2, \dots$ sont des fonctions de la température :

$$\begin{aligned} c_1 &= f_1(t), & c_2 &= f_2(t), & \dots, \\ c'_1 &= f'_1(t), & c'_2 &= f'_2(t), & \dots \end{aligned}$$

On a d'ailleurs, d'après la relation connue (*Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. VI, p. 304),

$$\begin{aligned} Q_T &= Q_0 + U - V; \\ U &= \int_0^T [f_1(t) + f_2(t) + \dots] dt = \int_0^T \Sigma f(t) dt, \\ V &= \int_0^T \Sigma f'(t) dt. \end{aligned}$$

La température théorique de dissociation totale T sera donnée par la relation

$$(1) \quad Q_0 = \int_0^T \Sigma f'(t) dt - \int_0^T \Sigma f(t) dt.$$

Or l'expérience prouve que les chaleurs spécifiques élémentaires peuvent être représentées par une équation empirique de la forme

$$f(t) = a + bt + gt^2 + \dots$$

Pour les gaz simples, $f(t)$ se réduit à la constante a , laquelle a même une valeur sensiblement identique : 6,8 pour un même volume (22^{lit}, 32) de ces divers gaz. Pour les gaz composés formés par l'union de n unités de volume des gaz simples combinés avec condensation, l'équation (1) se réduit dès lors à

$$(2) \quad Q_0 = (a_1 + a_2 + \dots - a'_1 - a'_2 - \dots) T - \frac{1}{2}(b'_1 + b'_2 + \dots) T^2 - \frac{1}{3}(g'_1 + g'_2 + \dots) T^3 \dots$$

La détermination de la température T à laquelle la réaction ne développerait plus de chaleur sera donc donnée par une équation du premier degré, si les chaleurs spécifiques élémentaires des composés sont

constantes; par une équation du deuxième degré, si elles sont représentées par la formule $a + bt$, etc.

Cette dernière expression suffit pour représenter les chaleurs spécifiques des gaz étudiés jusqu'ici. C'est donc une équation du second degré, telle que la suivante, qui s'appliquera au calcul de T; par exemple, on aura pour un gaz composé, formé par l'union de deux gaz simples :

$$Q_0 - \frac{b'}{2} T^2 + (a_1 + a_2 - a'_1) T = 0,$$

d'où (1)

$$T = - \frac{a_1 + a_2 - a'_1}{b'} + \frac{1}{b'} \sqrt{(a_1 + a_2 - a'_1)^2 + 2b'Q_0}.$$

Ce calcul théorique s'applique également aux réactions opérées à pression constante et aux réactions opérées à volume constant, sauf les changements convenables dans les coefficients numériques.

J'ai cru utile de développer ces calculs, malgré les hypothèses qu'ils renferment, parce qu'il importe au progrès de la Science que toute conjecture suffisamment vraisemblable soit poursuivie jusqu'à ses dernières conséquences; il convient seulement de présenter celles-ci avec réserve et de les distinguer avec soin des vérités démontrées.

Le fait le plus frappant qui ressort de cette discussion, c'est l'existence d'une sorte de transformation des gaz, qui précéderait leur décomposition, transformation attestée par l'accroissement incessant de leur chaleur spécifique.

Mais cette transformation ne paraît dépendre ni du caractère endothermique ou exothermique de la combinaison, ni de la possibilité d'une dissociation réversible; attendu qu'elle existe également pour l'acide carbonique, combinaison exothermique qui se produit directement et qui est susceptible de dissociation réversible; pour le gaz ammoniac, combinaison exothermique qui ne se produit pas directement et qui n'est pas susceptible de dissociation réversible; enfin, pour le protoxyde d'azote, combinaison endothermique qui ne se produit pas directement.

L'existence d'une transformation analogue est également facile à

(1) La seconde racine, étant négative, n'est pas applicable au problème.

vérifier pour deux autres gaz, dont la chaleur spécifique a été étudiée à des températures différentes.

4° Soit le sulfure de carbone, C^2S^4 ; d'après les données de M. Regnault,

$$C = 10,62 + 0,014t.$$

La somme théorique des chaleurs spécifiques moléculaires des éléments supposés gazeux serait 10,33, c'est-à-dire que la chaleur dégagée par la formation du sulfure de carbone demeure constante vers -20 degrés; elle augmente au-dessous de cette température; mais elle diminue au-dessus. Pour un intervalle de 1000 degrés, la variation de la chaleur de combinaison est très-considérable. L'écart serait plus grand encore si l'on faisait entrer en ligne le carbone solide, avec sa chaleur spécifique variable, et le soufre, sous les formes successives qu'il traverse entre zéro et 1000 degrés.

L'union du soufre et du carbone, pris dans leur état actuel, absorbe d'ailleurs de la chaleur $-6,3$; absorption qui irait croissant jusqu'à 1000 degrés et au delà, d'après ce qui précède.

Mais la combinaison deviendrait probablement exothermique, au moins vers zéro, si l'on pouvait la rapporter au carbone gazeux et au soufre gazeux; la chaleur dégagée irait alors en diminuant avec la température, et finirait par changer de signe à une température élevée, précisément comme pour l'acide carbonique.

Observons en effet que la combinaison du soufre avec le carbone s'opère directement. Mais elle a lieu dans des conditions toutes spéciales, la dissociation du composé se manifestant dès la température à laquelle la combinaison s'effectue; de telle façon que le sulfure de carbone peut se décomposer partiellement, dans les conditions mêmes dans lesquelles le soufre et le carbone commencent à se combiner. C'est ce que j'ai reconnu par des expériences très-nettes ⁽¹⁾, faites à l'aide d'un système de tubes concentriques que l'on chauffait au rouge, le soufre et le carbone s'unissant dans le tube intérieur, tandis que le sulfure de carbone se décomposait dans le tube enveloppant.

5° Examinons enfin la formation de l'éthylène. La chaleur spéci-

⁽¹⁾ *Annales de Chimie et de Physique*, 4^e série, t. XVIII, p. 168.

fique de ce gaz à pression constante, d'après M. Wiedemann,

$$C = 9,42 + 0,023t.$$

Cette fonction croît plus rapidement avec la température qu'aucune autre analogue jusqu'ici connue : elle doublerait pour un intervalle de 400 degrés. Mais il faudrait 500 degrés environ pour qu'elle atteignit la somme des chaleurs spécifiques des éléments supposés gazeux, 20,5. L'intervalle serait seulement de 300 degrés, si l'on envisageait la chaleur spécifique du carbone solide.

La chaleur de formation de l'éthylène avec ses éléments, dans leur état actuel, est négative ($-8,0$ pour C^4H^4) ; mais elle serait probablement positive, si l'on pouvait la rapporter au carbone gazeux. En tout cas, la variation de cette quantité $U - V$ est positive jusque vers 300 degrés pour les éléments actuels, c'est-à-dire que la chaleur absorbée va en diminuant, dans une proportion minime à la vérité. Au delà, la variation $U - V$ devient négative ; la chaleur absorbée croît de nouveau et suivant une progression assez rapide pour que la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec le carbone (même supposé gazeux) devienne nulle ou négative vers la température rouge.

C'est en effet vers le rouge que l'éthylène se décompose ; mais sa décomposition est accompagnée de phénomènes d'équilibre plus compliqués qu'une simple dissociation et dans lesquels interviennent les quatre hydrures de carbone fondamentaux, l'acétylène $(C^2H)^2$, l'éthylène $(C^2H^2)^2$, le méthyle $(C^2H^3)^2$ et le formène, C^2H^4 , ainsi que les produits de leurs condensations et combinaisons réciproques.

Ce n'est pas ici le lieu de discuter ces effets complexes ; mais il a paru utile de montrer encore une fois comment la stabilité des composés et leur état de dissociation sont en relation directe avec le signe de la chaleur de leur formation, et avec les valeurs variables des chaleurs spécifiques.

Il serait à désirer que cette discussion pût être étendue à des exemples plus nombreux, et spécialement à toutes les combinaisons formées avec des éléments gazeux dont la chaleur spécifique est parfaitement connue.

10. La question des quantités absolues de chaleur dégagées par les

réactions des gaz à diverses températures étant ainsi définie, nous allons examiner brièvement les conséquences qui en résultent pour la température, la pression et le volume des gaz produits au moment de la combinaison.

La *température de combustion* d'un mélange gazeux est, comme on l'a dit plus haut, l'excès de température qui serait acquis par les produits gazeux de la combustion, s'ils conservaient la totalité de la chaleur dégagée dans la réaction. Q étant cette quantité de chaleur et C la chaleur spécifique en poids des produits, on a la formule déjà donnée

$$t = \frac{Q}{C};$$

formule qui s'applique également lorsque deux gaz brûlent en proportion équivalente et lorsqu'ils sont mélangés avec des gaz qui ne brûlent pas.

Dans la plupart des cas, comme l'a montré M. H. Sainte-Claire Deville, une portion seulement des gaz combustibles entre en réaction, une autre portion subsistant en présence d'une dose correspondante d'oxygène, parce que la température développée est assez haute pour déterminer la décomposition partielle de la combinaison qui tend à se produire (dissociation). Soient k cette fraction combinée et C_i la chaleur spécifique moyenne (entre zéro et t) du système, tel qu'il existe au moment de la combustion; on aura, en général, pour les gaz formés avec condensation,

$$(1) \quad t = k \frac{Q}{C_i}.$$

Q est une constante qui dépend seulement de la température initiale, laquelle est supposée ici égale à zéro; mais t , k , C_i sont trois variables, liées entre elles par l'équation (1).

On peut trouver une seconde relation entre ces variables, en s'appuyant sur les expériences de M. Bunsen (*Annales de Poggendorff*, 1867) : cet illustre savant a eu l'idée de brûler le mélange combustible à volume constant et de mesurer la pression P , développée au moment de la combustion. En effet, en appelant g la condensation théorique, c'est-à-dire le rapport du volume des gaz produits dans une réaction

totale, après refroidissement, au volume des gaz primitifs, on a la relation

$$(2) \quad P = P_0(1 - k + kg)(1 + \alpha t).$$

Soient encore α la chaleur spécifique moyenne, à volume constant, des gaz composants et b celle du composé, on a

$$(3) \quad C_1 = (1 - k)\alpha + kb,$$

$$(4) \quad t = \frac{kQ}{(1 - k)\alpha + kb},$$

$$(5) \quad \frac{P}{P_0} = (1 - k + kg) \left[1 + \frac{akQ}{(1 - k)\alpha + kb} \right].$$

Aux trois inconnues t , k , C_1 , liées par l'équation (1), nous en avons substitué cinq, liées par les trois équations (3), (4), (5) : le problème demeure donc indéterminé.

M. Bunsen avait pensé le résoudre par deux hypothèses, qui consistent à admettre que la chaleur spécifique des gaz composants α et celle des produits b sont des quantités constantes, indépendantes de la température et de la pression. Dès lors k et t sont donnés par deux équations du deuxième degré.

Le tableau suivant résume les résultats de M. Bunsen, que je demande la permission de transcrire :

Mélange combustible, en volumes.			$\frac{P}{P_0}$ (expérience).	k (calcul).	t (calcul).
I....	{	$\frac{2}{3}\text{CO} + \frac{1}{3}\text{O}$	10,78	0,351	3172
II...		Id.	10,19	0,319	2893
III..	{	$\frac{2}{3}\text{CO} + \frac{1}{3}\text{O} + 0,1079\text{O}$	9,05	0,314	2558
IV...		Id. + 0,6857CO	8,89	0,460	2471
V...	{	Id. + 0,8554O	8,44	0,478	2325
VI...		Id. + 1,0861O	7,86	0,490	2117
VII..	{	Id. + 1,2563Az (air) ..	7,73	0,515	2084
VIII.		Id. id. ..	7,35	0,470	1909
IX...	{	Id. + 1,7145O	6,67	0,520	1726
X....		Id. + 2,1559O	5,83	0,512	1460
XI...	{	Id. + 3,1629CO	4,79	0,527	1146
XII..		$\frac{2}{5}\text{H} + \frac{1}{5}\text{O}$	9,97	0,338	2854
XIII.	{	Id.	9,75	0,336	2833
XIV.		$\frac{2}{5}\text{H} + \frac{1}{5}\text{O} + 1,2599\text{Az (air)}$..	7,49	0,547	2024

D'après les nombres de ses expériences, ainsi calculés, k , c'est-à-dire la fraction réellement combinée, croîtrait de 0,31 à 0,53, à mesure que la présence d'une plus forte proportion de gaz inerte abaisse davantage la température de combustion; la variation aurait un maximum au voisinage de 2500. Les écarts d'une expérience à une autre, faite dans les mêmes conditions, s'élèvent à 6 pour 100 sur la pression mesurée, ce qui répond à des écarts d'un dixième sur la fraction combinée et sur la température. M. Bunsen a cru cependant pouvoir en conclure que k restait invariable et égal à un tiers, de 3200 à 2500 degrés; température vers laquelle il s'élèverait subitement à la moitié du gaz explosif, pour conserver de nouveau une valeur constante jusque vers 1150 et au-dessous. On pourrait objecter que les limites d'erreur sont trop étendues pour autoriser l'admission d'une loi simple de rapports numériques discontinus; mais il ne me paraît pas utile de discuter cette question d'une manière plus approfondie, parce que l'hypothèse fondamentale, relative à la constance de la chaleur spécifique de l'acide carbonique, n'est pas exacte.

C'est seulement pour les gaz simples voisins de l'état parfait et pour l'oxyde de carbone, composé assimilable aux gaz formés sans condensation, que les expériences de M. Regnault et celles de M. E. Wiedemann autorisent à admettre la constance des chaleurs spécifiques sous pression constante, entre zéro et 200 degrés. Aucune expérience n'a été faite sur la chaleur spécifique des gaz sous volume constant à diverses températures. Si l'on admettait, à titre d'hypothèses que chacun appréciera à son gré, que ces conclusions sont applicables au gaz chlorhydrique, seul composé formé sans condensation dont on puisse déterminer la formation par combustion directe, la chaleur spécifique de ce gaz étant d'ailleurs réputée égale à celle de ses éléments ⁽¹⁾, les équations du premier degré

$$t = k \frac{Q}{C} \quad \text{et} \quad P = P_0 \left(1 + \alpha k \frac{Q}{C} \right)$$

permettraient de calculer t et k , c'est-à-dire la dissociation, par des

⁽¹⁾ On sait que cette dernière supposition n'est pas tout à fait exacte, le chlore ayant une chaleur spécifique supérieure à celle des autres gaz simples sous le même volume.

expériences analogues à celles de M. Bunsen : j'ai déjà signalé cette relation.

Mais aucune de ces hypothèses, et, par suite, aucun de ces calculs ne sont autorisés par l'expérience pour les gaz formés avec condensation, tel que l'acide carbonique. En fait, la chaleur spécifique de tels gaz varie, et cela fort rapidement, avec la température. En rapportant la chaleur spécifique sous pression constante au poids moléculaire (lequel occupe $22^{\text{lit}},32$ à zéro et $0^{\text{m}},760$), on a trouvé plus haut pour les valeurs moyennes de cette quantité entre zéro et 200 degrés :

Pour $\text{C}^2\text{O}^1 = 44^{\text{gr}} \dots C = 8,41 + 0,0053t$ (moy. de Regnault et de Wiedemann).

La condensation est $\frac{2}{3}$ pour l'acide carbonique. On ne saurait douter que la vapeur d'eau n'offre des variations analogues.

Les chaleurs spécifiques à volume constant n'ont pas été mesurées à diverses températures; mais on a vu que l'on peut en obtenir une valeur approchée pour les gaz qui suivent les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, en regardant la différence des deux chaleurs spécifiques comme équivalente au travail extérieur de dilatation, c'est-à-dire comme représentée par 1,93. On aurait dès lors la valeur moyenne

$$\text{Pour } \text{C}^2\text{O}^1, \dots C' = 6,48 + 0,0053t.$$

Mais il est plus que douteux que cette valeur soit applicable sous des pressions voisines de 10 atmosphères.

Essayons cependant de calculer la température de combustion de l'oxyde de carbone et de l'oxygène, pris à volumes équivalents. D'après ces nouvelles données, et en admettant $Q = 69000$, on aurait

$$t = \frac{69000}{8,41 + 0,0053t} = 2900^{\circ} \text{ environ,}$$

à pression constante:

$$t' = 3060^{\circ} \text{ environ,}$$

à volume constant; températures bien plus basses que 7200 et 8300 degrés, auxquelles conduit l'hypothèse des chaleurs spécifiques constantes. D'après la formule empirique ci-dessus, $C = 24,3$ entre zéro et 3000 degrés, valeur un peu plus que double de la chaleur spécifique des

éléments supposés gazeux. Cette relation n'a rien d'impossible, d'après les analogies; car elle existe en fait pour les chlorures de phosphore et d'arsenic gazeux, suivant les expériences de M. Regnault. A volume constant, le calcul donne $C' = 21,4$. Si l'oxyde de carbone brûlait dans l'air, il faudrait tenir compte de la chaleur absorbée par l'azote qui accompagne l'oxygène, quantité facile à calculer, puisque la chaleur spécifique de l'azote est regardée comme constante. La température de combustion à pression constante serait réduite par là à 2100 environ; à volume constant à 2400. La dissociation abaisse encore ces températures, puisqu'elle équivaut à l'introduction d'une certaine fraction d'oxyde de carbone et d'oxygène, simplement échauffés par la combinaison du surplus.

Rappelons ici que, d'après la formule empirique des chaleurs spécifiques, la combinaison entre l'oxyde de carbone et l'oxygène cesserait de dégager de la chaleur vers 3800 degrés, température qui ne surpasse que de 900 degrés la température de combustion calculée.

Hâtons-nous d'ajouter que la formule empirique ci-dessus représente la chaleur spécifique du gaz carbonique seulement entre zéro et 200 degrés; son extension jusqu'à 3000 degrés ne saurait être regardée que comme une simple hypothèse, destinée à mettre en évidence l'inexactitude des anciennes évaluations.

On peut montrer d'ailleurs que les valeurs qui en sont tirées sont trop fortes pour être applicables à la totalité du gaz combustible. En effet, on en déduit une pression inférieure d'un cinquième environ aux nombres trouvés par M. Bunsen. Mais il suffirait d'admettre une dissociation partielle, pour rendre les pressions et les températures compatibles avec les chaleurs spécifiques tirées de la formule.

Les expériences de M. Bunsen ne procurent donc aucune donnée certaine relativement au degré, à la nature ou même à l'existence de la dissociation.

Cependant ces mesures, supposées exactes, n'en demeurent pas moins très-précieuses, parce qu'elles permettent de calculer, sans faire aucune hypothèse sur les chaleurs spécifiques, deux limites entre lesquelles la température de combustion est nécessairement comprise. On admet seulement, dans le calcul, la généralité des lois de Mariotte et de Gay-Lussac, jusqu'à ces hautes températures.

De l'équation (2) on tire, en effet,

$$t = 273 \left(\frac{P}{P_0} \frac{1}{1 - k - kg} - 1 \right).$$

Il est clair que la fraction combinée au moment de l'explosion est comprise entre zéro et 1 pour un mélange formé en proportion équivalente; entre zéro et m pour un mélange renfermant $1 - m$ volumes de gaz inerte. Dès lors, en remplaçant k successivement par zéro et 1, ou par zéro et m , on obtiendrait les deux limites cherchées. En voici le tableau :

		$\frac{P}{P_0}$	t_1	t_2
I....	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \text{CO} + \frac{1}{3} \text{O} \end{array} \right.$	10,78	4140	2612
II...	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Id.} \end{array} \right.$	10,19	3900	2537
III...	Id. + 0,1079 O.....	9,05	3066	2198
IV...	Id. + 0,6857 O.....	8,89	2760	2154
V...	Id. + 0,8554 O.....	8,44	2537	2031
VI...	Id. + 1,0861 O.....	7,86	2280	1875
VII.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Id.} + 1,2563 \text{Az} \end{array} \right.$	7,73	2203	1838
VIII.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Id.} \quad \text{id.} \end{array} \right.$	7,35	2083	1734
IX...	Id. + 1,7145 O.....	6,67	1875	1548
X...	Id. + 2,1559 O.....	5,83	1505	1319
XI..	Id. + 3,1629 O.....	4,79	1150	1034
XII..	$\left\{ \begin{array}{l} \frac{2}{3} \text{H} + \frac{1}{3} \text{O} \end{array} \right.$	9,97	3809	2449
XIII.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Id.} \end{array} \right.$	9,75	3718	2389
XIV.	Id. + 1,2599 Az.....	7,49	2126	1715

Ainsi la température de combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène, à volume constant, est comprise entre 4000 et 2600; par l'air, entre 2200 et 1750, limites déjà fort resserrées; celle de l'hydrogène par l'oxygène entre 3800 et 2400; par l'air entre 2100 et 1700.

Ces derniers nombres pourront sembler un peu faibles si on les rapproche de la fusion du platine, évaluée à 2000 degrés; mais, dans cette dernière évaluation, la chaleur spécifique du platine a été supposée constante, tandis qu'elle varie avec la température. Si l'on adoptait la loi de variation tirée des mesures de Dulong, le platine devrait fondre vers 1400 degrés. Le nombre vrai est probablement intermédiaire (1).

(1) M. Violle a trouvé récemment 1800 degrés dans des expériences qu'il n'a pas encore publiées.

On sait qu'il est controversé; au delà de la limite des mesures faites avec le thermomètre à air, nulle température n'est connue jusqu'ici avec certitude.

Mais les expériences qui viennent d'être discutées paraissent établir la possibilité de produire des températures réelles voisines de 3000 degrés.

11. Établissons une dernière proposition relative aux changements de pression et de volume, produits par la combinaison chimique.

Lorsque deux ou plusieurs gaz réagissent directement les uns sur les autres, avec formation exclusive de produits gazeux, la chaleur dégagée est telle qu'il y a toujours accroissement de pression, lorsqu'on opère à volume constant; ou, ce qui revient au même, accroissement de volume, lorsqu'on opère à pression constante.

Soient t la température développée par la réaction à volume constant; V_0 le volume des gaz initiaux réduit à zéro et $0^m, 760$; V_1 le volume des produits, $\frac{V_1}{V_0} = k$ sera la condensation. A t degrés on aura

$$P = P_0 k (1 + \alpha t).$$

Dès lors :

$$P > P_0 \quad \text{si} \quad 1 + \alpha t > \frac{1}{k},$$

$$P < P_0 \quad \text{si} \quad 1 + \alpha t < \frac{1}{k}.$$

Le premier cas se présente évidemment lorsque la condensation est égale à l'unité (chlore et hydrogène; cyanogène et oxygène supposés produire une combustion totale), ou lorsqu'il y a dilatation (acétylène et oxygène).

Reste le cas où la réaction donne lieu à une contraction. Pour y faire intervenir la chaleur dégagée, posons comme plus haut : $t = \frac{Q}{C}$; la relation $P > P_0$ exige dès lors

$$1 + \frac{Q}{273C} > \frac{1}{k}.$$

Or l'expérience donne, dans tous les cas connus,

$$Q > 273 \left(\frac{1}{k} - 1 \right) C;$$

ce qui vérifie notre proposition. L'écart entre ces deux quantités est d'ordinaire très-considérable.

Cette vérification est purement empirique, attendu qu'on ne connaît aucune théorie qui permette de calculer *a priori*, soit la chaleur spécifique des corps composés à diverses températures, soit la chaleur dégagée par une réaction.