

N° D'ORDRE

173.

H. F. u. f. 167 (IV. 13)  
**THÈSES**

PRÉSENTÉES

**A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS**

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR M. P.-A. FAVRE,

Agrégé de la Faculté de Médecine de Paris, Chef des travaux de Chimie analytique à l'École centrale des Arts et Manufactures, Membre de la Société Philomathique.

**THÈSE DE CHIMIE.** RECHERCHES THERMOCHEMISTIQUES SUR LES COMPOSÉS FORMÉS EN PROPORTIONS MULTIPLES.

**THÈSE DE PHYSIQUE.** RECHERCHES THERMIQUES SUR LES COURANTS HYDRO-ÉLECTRIQUES.

Soutenues le

novembre 1853 devant la Commission  
d'examen.



MM. DUMAS, *Président.*

DESPRETZ, }  
PELIGOT, } *Ezaminateurs.*

**PARIS,**

**MALLET-BACHELIER, IMPRIMEUR-LIBRAIRE**

de l'École Polytechnique et du Bureau des Longitudes,

Rue du Jardinnet, 12.

1853.



# ACADÉMIE DÉP<sup>LE</sup> DE LA SEINE.

## FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

<b>Doyen</b> .....	MILNE EDWARDS, Professeur.. Zoologie, Anatomie, Physiologie.
<b>Professeurs honoraires.</b> {	Le baron THENARD. BIOT. MIRBEL. PONCELET.
<b>Professeurs</b> ..... {	CONSTANT PREVOST..... Géologie. DUMAS..... Chimie. DESPRETZ..... Physique. STURM..... Mécanique. DELAFOSSÉ..... Minéralogie. BALARD..... Chimie. LEFÉBURE DE FOURCY... Calcul différentiel et intégral. CHASLES..... Géométrie supérieure. LE VERRIER..... Astronomie physique. DUHAMEL..... Algèbre supérieure. N..... Physiologie végétale. GEOFFROY-SAINT-HILAIRE. Anatomie, Physiologie comparée, Zoologie. LAMÉ..... Calcul des probabilités, Physique mathématique. DELAUNAY..... Mécanique physique. PAYER..... Organographie végétale. N..... Astronomie mathématique et Mécanique céleste. N..... Physique.
<b>Agrégés</b> ..... {	MASSON..... } Sciences physiques. PELIGOT..... } BERTRAND..... } Sciences mathématiques. J. VIEILLE..... } DUCHARTRE..... Sciences naturelles.
<b>Secrétaire</b> .....	E. P. REYNIER.

*A*

*Monsieur J. Dumas,*

SÉNATEUR, MEMBRE DE L'INSTITUT, VICE-PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'INSTRUCTION  
PUBLIQUE, PROFESSEUR DE CHIMIE A LA FACULTÉ DES SCIENCES ET A L'ÉCOLE  
CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES, ETC.

*Hommage de reconnaissance et de respect.*

*L.-A. Faure.*

# RECHERCHES THERMO-CHIMIQUES

SUR

## LES COMBINAISONS FORMÉES EN PROPORTIONS MULTIPLES.

PREMIÈRE PARTIE.

---

On a désigné sous le nom d'affinité la force qui sollicite les corps à entrer en combinaison et qui maintient la stabilité du composé une fois formé.

L'affinité est d'autant plus énergique que l'intensité de la force à mettre en jeu pour séparer les éléments combinés est plus considérable.

Depuis longtemps on a admis entre l'affinité et les manifestations calorifiques une dépendance qui n'est contestée aujourd'hui par personne. Les travaux de la thermo-chimie moderne paraissent même autoriser à établir une sorte de proportionnalité entre la chaleur dégagée dans les combinaisons et le degré d'affinité présumée d'après la comparaison de l'ensemble des propriétés chimiques des corps. Qu'il me soit permis d'invoquer, à l'appui de ce point de vue, un travail récent publié par M. Silbermann et par moi, en insistant particulièrement sur la citation du chapitre relatif aux équivalents calorifiques des corps (1).

Considérée ainsi, l'affinité deviendrait jusqu'à un certain

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVII, pages 481 et suivantes. (Avril 1853)

point susceptible d'être mesurée par une certaine quantité de chaleur latente, qui devient sensible lorsque les corps entrent en combinaison et qu'il faut leur restituer pour opérer leur ségrégation chimique. Cette chaleur pourrait être appelée *chaleur latente d'affinité*.

Si l'étude des propriétés chimiques des corps composés une fois engendrés, a plus d'une fois servi les idées spéculatives et éclairé les théories de la constitution moléculaire des composés, il ne me paraît pas douteux qu'une étude attentive et précise des phénomènes physiques accomplis dans l'acte même de la combinaison ne soit de nature à éclairer non-seulement les problèmes relatifs à la constitution moléculaire des corps, mais encore la marche de la chimie descriptive elle-même.

Dans nos recherches thermo-chimiques précédemment publiées, nous avons fait connaître, M. Silbermann et moi, plusieurs résultats relatifs au dégagement de chaleur qui accompagne la formation de divers composés chimiques définis. Mais nous n'avions guère abordé, au point de vue thermo-chimique, les phénomènes qui se rapportent à la série des combinaisons diverses que peuvent former deux mêmes éléments entre eux, c'est-à-dire les composés qui obéissent à la loi des proportions multiples.

Les expériences connues jusqu'à ce jour et faites à ce point de vue n'ont guère porté jusqu'à présent que sur l'hydratation à divers degrés de l'acide sulfurique, ou sur un très-petit nombre d'oxydes ou de chlorures.

Il importait d'examiner diverses séries de composés, notamment les composés oxygénés des métalloïdes.

Les recherches exposées dans ce premier travail porteront sur divers composés des métalloïdes entre eux.

En comparant ainsi entre elles les quantités de chaleur dégagées par un poids constant d'un même élément (représenté par ex. par son équivalent) en se combinant avec des quantités d'oxygène différentes et formant la série d'oxydation, on pouvait espérer d'obtenir des relations de quelque intérêt au point de vue de la chimie moléculaire.

Les résultats que je vais exposer formeront la première partie d'un travail nécessairement plus étendu.

Toutefois il ne faut pas se dissimuler qu'il en est pour ce genre de phénomènes thermiques comme pour les chaleurs spécifiques dans leurs rapports avec les équivalents chimiques ; c'est-à-dire que l'état particulier d'agrégation du composé obtenu, et de plus les différences dans l'état physique des corps élémentaires analogues que l'on compare, peuvent introduire des perturbations qui disparaîtraient peut-être si l'on pouvait constamment tenir compte de l'action calorifique qui accompagne ces changements d'état et de mode d'agrégation.

Quelques exemples rendront ma pensée plus claire. S'agit-il de comparer la série des composés oxygénés du chlore à celles du brome et de l'iode ? Les différences d'état physique de ces trois corps si voisins par leurs propriétés chimiques peuvent et doivent rendre plus difficile de démêler les lois simples qui pourraient présider à ces phénomènes, lorsque leurs chaleurs latentes ne sont pas connues. D'autre part, des corps qui présentent le même état physique, mais un état moléculaire variable, peuvent donner lieu à quelques incertitudes dans les comparaisons qu'on essaye d'établir. Ainsi en comparant la série d'oxydation du phosphore à celle de l'arsenic, il ne doit pas être indifférent de partir de l'état ordinaire du phosphore ou de l'état amorphe (rouge), pour comparer les phénomènes thermiques à ceux qui correspondent à l'oxydation de l'arsenic. On verra que mes expériences justifient complètement cette prévision.

Mes recherches ont porté, toutes les fois que cela a été possible, sur les diverses modifications d'un même corps entrant en combinaison.

Les expériences qui vont être rapportées ont été faites à l'aide du calorimètre à mercure décrit dans le travail qui m'est commun avec M. Silbermann (1). Cet appareil étant connu des physiciens, je crois inutile de reproduire ici sa description et les preuves à l'appui du degré de précision qu'on en peut attendre.

Lorsqu'il s'agissait de l'oxydation de métalloïdes dont les

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVI, p. 33.

combinaisons avec le chlore étaient décomposables par l'eau, j'ai eu constamment recours à l'action de l'acide hypochloreux en dissolution; la réaction finale était toujours la production d'un acide du métalloïde et un dégagement de chlore provenant de la décomposition de l'acide hypochloreux.

On comprendra en conséquence la nécessité de fixer par des expériences préalables la quantité de chaleur mise en jeu par la décomposition de l'acide hypochloreux pour tenir compte de cet élément intervenant fréquemment dans les diverses déterminations.

C'est par ce motif que je placerai en première ligne les expériences thermiques sur les composés oxygénés du chlore et sur l'acide hypochloreux en particulier.

#### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CHLORE.

*Acide hypochloreux.* — On peut arriver au résultat cherché, c'est-à-dire à connaître la quantité de chaleur mise en jeu par l'oxydation du chlore à l'état d'acide hypochloreux, par deux voies différentes: 1° en décomposant l'acide hypochloreux par l'acide chlorhydrique. En tenant compte de la décomposition de l'acide chlorhydrique en dissolution et de la formation de l'eau (ces deux derniers effets calorifiques étant connus par des expériences antérieures), on a les éléments nécessaires pour connaître la chaleur absorbée par la décomposition de l'acide hypochloreux en dissolution; 2° on arrive au même résultat en faisant réagir le chlore sur la potasse étendue. J'ai donné la préférence aux résultats fournis par ce second mode de détermination, par des motifs que l'on appréciera plus bas, lorsque je rapporterai les résultats fournis par la première méthode.

Voici l'expérience qui fournit les éléments de la solution cherchée, en se fondant sur la seconde méthode.

Rappelons d'abord que la réaction est formulée par l'équation suivante :



Dans cette équation il y a des réactions qui donnent naissance

à des dégagements, d'autres à des absorptions de chaleur, et il est possible de déduire le nombre cherché  $x$  d'une équation où les autres termes sont connus d'après des expériences antérieures.

Ainsi en désignant par

- $x$  la chaleur mise en jeu par 1 équivalent de chlore (35<sup>gr</sup>,5) passant à l'état d'acide hypochloreux en dissolution.
- $x'$  la chaleur dégagée par la combinaison de l'acide hypochloreux liquide avec la potasse étendue.
- A la chaleur dégagée par 1 équivalent de chlore qui se combine avec le potassium pour donner naissance à du chlorure de potassium en dissolution.
- D la chaleur absorbée par la décomposition d'un équivalent de potasse étendue.
- R la chaleur recueillie par le calorimètre lors de la réaction du chlore sur la potasse étendue.

On aura évidemment

$$R = x + x' + A - D \quad (1)$$

Cette équation renferme deux inconnues; A et D sont connus par des expériences antérieures (2). On déterminera expérimentalement  $x'$  en combinant l'acide hypochloreux étendu avec la potasse étendue dans le calorimètre.

La valeur de  $x$  pourra dès lors être connue, c'est-à-dire la chaleur mise en jeu par la formation de l'acide hypochloreux : quantité que l'on ne peut considérer *a priori* soit comme positive, soit comme négative.

Pour déterminer  $x'$  il ne faut pas opérer avec un excès d'acide hypochloreux pour des motifs qui seront développés

---

(1) En général  $\Sigma c$  désignant la somme des chaleurs mises en jeu dans les combinaisons et  $\Sigma d$  la somme des chaleurs mises en jeu par les décompositions on aura :

$$R = \Sigma c - \Sigma d$$

$x$  pouvant figurer dans les termes compris dans  $\Sigma c$  ou  $\Sigma d$ .

(2) A = 97091  
D = 76238

plus bas : l'acide n'étant pas en excès, la réaction est nette et se termine brusquement.

La pipette qui mesurait le volume de la potasse normale contenait 0<sup>gr</sup>,340 de potasse réelle : j'ai titré en conséquence une dissolution d'acide hypochloreux, afin d'employer des volumes de potasse et d'acide capables de se saturer exactement.

J'ai trouvé que 1 gr. de potasse traité par une quantité équivalente d'acide hypochloreux donne :

I	225,8
II	227,1
III	228,6
	227,2
Moyenne	227,2 unités de chaleur.

Cette moyenne multipliée par 47, équivalent de la potasse, donne pour valeur de  $x'$  le nombre

10678,4 unités de chaleur (1).

qui représente l'équivalent calorifique de l'hypochlorite de potasse (2).

Pour obtenir maintenant la valeur de R ou la chaleur dégagée par la réaction du chlore sur la potasse, on opérerait dans un tube placé dans la moufle calorimétrique, à l'aide de dis-

(1) C'est un des équivalents calorifiques les plus faibles parmi ceux des acides : il est inférieur à celui de l'acide carbonique lui-même pris sous le poids de 22 grammes.

(2) Je rappellerai ici ce que j'entends par *équivalent calorifique*.

Dans un mémoire présenté à l'Académie des sciences le 21 mai 1849, nous avons, M. Silbermann et moi, appelé *équivalent calorifique* d'un corps composé le nombre d'unités de chaleur dégagés par la formation d'un équivalent chimique de ce composé exprimé en grammes (H étant 1<sup>gr</sup>.)

Ainsi l'*équivalent calorifique* de l'eau, par exemple, est la chaleur dégagée par la formation de 9 grammes d'eau exprimée en unités de chaleur = 34462, c'est ce qu'on pourrait appeler aussi *la chaleur de formation* d'un équivalent d'eau en lui attribuant le poids de 9 grammes.

Nous avons cru utile d'affecter une dénomination particulière aux

positions analogues à celles employées dans des circonstances déjà décrites dans un travail antérieur.

Ce tube éprouvette contenait 21 centim. cub. de dissolution de potasse étendue et portait un tube abducteur plongeant jusqu'au fond du liquide. L'extrémité extérieure du tube était adaptée au moyen d'un tube en caoutchouc au robinet de verre qui devait laisser passer le chlore desséché et provenant d'un gazomètre. En tournant le robinet, le chlore arrivait dans la dissolution. Pour régler le débit du gaz qui arrivait du gazomètre avec une pression constante, on ouvrait plus ou moins ce robinet. Le gazomètre contenant le chlore renfermait de l'eau salée et c'était par ce même liquide que l'on déplaçait le gaz.

La quantité de chlore dégagée ne devait jamais atteindre la proportion nécessaire pour la saturation totale de la potasse.

Pour connaître la proportion de chlore qui avait réagi, il suffisait de peser l'éprouvette calorimétrique portant le tube à gaz, avant et après l'action du chlore sur la potasse.

On mesurait l'effet calorimétrique d'après la méthode décrite dans les mémoires déjà cités.

Cela fait, on procédait à un essai chlorométrique de la liqueur décolorante obtenue, qui devait servir de contrôle à la détermination du chlore et prouver qu'il ne s'était pas fait de chlorate.

Voici le résultat des expériences :

---

nombres calorifiques envisagés à ce point de vue, parce qu'ils permettent de reconnaître des relations intéressantes au point de vue de la chimie théorique, ainsi que nous avons essayé de le démontrer.

Dans une édition récente de son cours de chimie, M. Regnault a cru devoir appliquer le nom d'*équivalent thermique* à l'équivalent chimique d'un corps satisfaisant particulièrement à la loi des chaleurs spécifiques.

Tout en regrettant la possibilité d'une confusion de termes, qu'il me soit permis dans ce mémoire de conserver au moins provisoirement une dénomination dont le sens précis avait déjà été fixé, m'en remettant aux physiciens pour l'adoption définitive de cette expression, ou de toute autre dénomination équivalente, nécessaire, dans tous les cas, pour les comparaisons numériques à faire à ce point de vue.

1 gr. de chlore absorbé dans ces conditions par la potasse étendue dégage

I.	338,6
II.	341,0
III.	341,4

Moyenne. . . 340,3 unités de chaleur.

En multipliant ce nombre par 71, c'est-à-dire par le poids qui représente deux équivalents de chlore nécessaires à la formation de l'acide hypochloreux, on trouve :

$$R = 24161,3 \text{ unités de chaleur,}$$

et comme on a d'ailleurs :

$$A = 97091$$

$$D = 76238$$

il s'ensuit, après substitution des nombres déjà cités :

$$x = R + D - A - x' = -7370 \text{ unités.}$$

Il y a donc *absorption* de 7370 unités de chaleur au moment de l'union du chlore et de l'oxygène, pour former un équivalent d'acide hypochloreux pesant 43<sup>gr.</sup>5, et demeurant dissous (1).

J'ai parlé plus haut d'une méthode qui devrait fournir la même solution en partant de la décomposition de l'acide hypochloreux par l'acide chlorhydrique.

La réaction est formulée par l'équation suivante :



On aura donc la relation

$$R = A - D - x$$

A chaleur dégagée par la formation de HO.

D id. absorbée par la décomposition de ClH étendu.

x id. attribuable à la décomposition de ClO étendu.

(1) Dans les expériences qui précèdent, on a admis la composition de l'acide hypochloreux établie par M. Balard, dans son remarquable mémoire sur cet acide, ainsi que l'équivalent ClO fixé par Gay-Lussac.

Pour faire l'expérience, on a versé à l'aide de la pipette 0<sup>gr</sup>,4176 d'acide chlorhydrique étendu dans un excès d'acide hypochloreux dissous et saturé de chlore contenu dans l'éprouvette calorimétrique.

Dans deux expériences consécutives le parcours de la colonne mercurielle n'a pas dépassé 3<sup>mm</sup>,5.

En rapportant les résultats à 1 gr., on a

I.	54,67
II.	57,88

Moyenne. . . . 56,27 unités de chaleur.

En multipliant par 368<sup>gr</sup>,5, équivalent de l'acide chlorhydrique, on obtient pour la valeur de R

2054 unités,

d'où

$$x = - 7784 \text{ unités,}$$

pour représenter la chaleur *absorbée* par la formation de 1 équivalent d'acide hypochloreux demeurant en dissolution étendue.

Ce nombre diffère du précédent 7370 trouvé par l'autre méthode, mais il ne saurait l'infirmier, car dans les dernières expériences rapportées, l'effet sur le calorimètre est comparative-ment très-faible, à quantités de matières sensiblement égales dans l'emploi des deux méthodes. En dernier lieu R était 2054 unités; dans l'autre système d'expériences R = 24161.

Les erreurs d'observation doivent donc avoir une influence bien plus grande pour altérer le véritable chiffre lorsqu'on opère par le moyen indiqué en dernier lieu.

Pour expliquer d'ailleurs le sens de l'erreur en plus, il suffira de rappeler que la dissolution d'acide chlorhydrique n'étant point saturée de chlore, il y a après la réaction une élévation de température anormale, due à la dissolution d'une partie du chlore qui aurait dû se dégager à l'état gazeux.

J'adopterai donc le nombre

7370

pour représenter la quantité de chaleur *absorbée* par la forma-

tion de 1 équivalent d'acide hypochloreux obtenu à l'état de dissolution.

*Remarque relative aux phénomènes calorifiques que présente la combinaison de l'acide hypochloreux avec la potasse.* — J'ai dit plus haut que l'expérience relative à la combinaison de l'acide hypochloreux avec la potasse, pour déterminer la chaleur dégagée, exigeait des précautions particulières. Lorsqu'on opère avec la plupart des acides, en effet, on peut maintenir un excès d'acide dans l'éprouvette calorimétrique qui reçoit ensuite la liqueur alcaline; l'effet obtenu est le même que si l'on opérât sur une quantité d'acide strictement équivalente à la quantité de potasse employée, pourvu que le produit formé demeure dissous.

La combinaison de la potasse avec l'acide hypochloreux m'a présenté des particularités que je crois devoir signaler ici. Je rapporterai d'abord ce que j'ai observé, puis j'essayerai d'en donner l'explication.

Toutes les fois que l'on verse la potasse en proportion convenable pour saturer exactement l'acide hypochloreux contenu dans l'éprouvette calorimétrique, on obtient, pour 43<sup>gr</sup>,5 d'acide hypochloreux combiné ou un équivalent :

10678 unités de chaleur.

Si la quantité de potasse versée est de un équivalent pour deux d'acide hypochloreux, on obtient un premier effet calorifique prompt qui se rapproche du nombre ci-dessus; mais l'action continue lentement, et l'on finit par obtenir :

22114 unités de chaleur.

pour 87 gr. d'acide hypochloreux et 47 gr. de potasse.

Ce qui tend à prouver qu'il ne s'est pas formé un sel acide, et que le second équivalent d'acide hypochloreux ne s'est pas décomposé, c'est qu'en achevant la saturation avec un nouvel équivalent de potasse, on obtient :

10678 unités de chaleur.

Il faut donc conclure que, sous l'influence d'un excès d'acide, l'hypochlorite formé éprouve une décomposition à laquelle

l'acide libre ne participe pas, et qui complique les effets calorifiques constatés dans ce cas.

On sait que M. Balard a indiqué l'instabilité de l'hypochlorite de potasse en présence de l'acide hypochloreux libre et la transformation de l'hypochlorite en chlorate et en chlorure.

Or il est facile de s'assurer par un calcul très-simple, en tenant compte de la chaleur dégagée ou absorbée par les réactions qui accompagnent cette transformation, que le résultat final doit être un accroissement notable de la chaleur dégagée.

Ce qui garantit pour moi l'exactitude du nombre calorifique obtenu pour l'acide hypochloreux, en faisant la saturation exacte avec les précautions voulues, c'est que le titre décolorant de l'acide hypochloreux employé se retrouvait en totalité dans l'hypochlorite formé, tandis qu'il était altéré lorsqu'on opérait dans des conditions différentes.

*Acide chlorique.* — Pour déterminer la quantité de chaleur mise en jeu pendant la formation de cet acide, il a suffi d'opérer comme précédemment, et de faire arriver le chlore sec dans une dissolution concentrée de potasse, saturée préalablement de chlorate de potasse et de chlorure de potassium (1) au moyen d'un grand excès de ces sels pulvérisés, afin de déterminer la pré-

---

(1) Lorsque la dissolution de potasse est à son dernier degré de concentration, le chlorure de potassium ne s'y dissout nullement, tandis qu'il se dissout dans une lessive moins concentrée semblable à celle qui a servi à l'expérience. Comme la quantité de chlorure de potassium formée dans le cours d'une expérience, dépassait la proportion qui pouvait demeurer dissoute dans le volume de la dissolution de potasse telle qu'on l'employait, il devenait utile d'employer cette dissolution alcaline préalablement saturée de chlorure de potassium aussi bien que de chlorate.

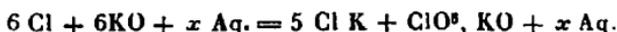
A cette occasion j'ai constaté un fait qui mérite une mention, c'est que la chaleur absorbée par la dissolution du chlorure de potassium dans la lessive de potasse employée ne dépasse pas la quantité de chaleur qu'aurait absorbé ce même poids de chlorure en se dissolvant dans l'eau pure.

Ce résultat montre que la dissolution s'est opérée sans qu'il y ait eu ségrégation chimique de l'eau et de la potasse; en effet la potasse employée était telle, qu'elle continuait encore à donner un dégagement de chaleur notable par son contact avec l'eau.

Ce qui précède semble justifier l'opinion qui consiste à voir dans la

cipitation complète du chlorate de potasse et du chlorure de potassium formés pendant la réaction.

Cette réaction se formule ainsi :



Les éléments de l'équivalent calorifique de l'acide chlorique seront donnés par l'équation :

$$R = A + x + x'' - (D - x').$$

R chaleur recueillie dans le calorimètre par la réaction du chlore sur la potasse concentrée.

A chaleur dégagée par 5 équivalents de chlore pour former 5 équivalents de chlorure de potassium qui se précipitent.

D chaleur absorbée par la décomposition de 5 équivalents de potasse à l'état de dissolution étendue.

$x'$  chaleur dégagée par la dilution de 6 équivalents de la potasse concentrée employée pour la réaction.

$x''$  chaleur dégagée par la combinaison de l'acide chlorique et de la potasse à l'état de dissolutions étendues pour former du chlorate de potasse supposé tout entier cristallisé.

$x$  chaleur dégagée par la combinaison du chlore avec l'oxygène pour former l'acide chlorique à l'état de dissolution étendue.

A et D sont connus par des expériences antérieures,  $x'$  et  $x''$  exigent des déterminations spéciales pour arriver à la valeur de  $x$ .

Dans ces déterminations, la potasse était employée à un état de concentration au moins égale à celle de la potasse employée pour les analyses organiques; elle était préparée en excès, pour pouvoir non-seulement multiplier les expériences, mais aussi pour déterminer la valeur de  $x'$  sur une dissolution toujours identique à celle que l'on avait employée pour déterminer la valeur de R. De plus, il importait de connaître le titre de cette potasse, c'est-à-dire ce qu'un volume déterminé contenait de potasse réelle. Je vais indiquer d'abord comment on a obtenu cette première donnée.

On opérait sur une potasse complètement décarbonatée. On a saturé un volume connu de cette potasse dissoute dont le poids

---

dissolution dans l'eau d'un certain nombre de sels tels que le chlorure de potassium, etc., un simple effet dû à la destruction de la cohésion et au changement d'état physique et non à une véritable combinaison chimique entre l'eau et le sel.

était de 10<sup>gr</sup>.770. Cette quantité équivalait à trois mesures faites avec une même pipette (3 × 3<sup>gr</sup>.590). Le poids de chlorure de potassium obtenu après saturation par l'acide chlorhydrique et évaporation, était de 6<sup>gr</sup>.585, soit 2<sup>gr</sup>.195 de chlorure de potassium par pipette. D'où pour chaque mesure de pipette 1<sup>gr</sup>.385 de potasse réelle.

Il y avait donc 8,3 équivalents d'eau pour 1 équivalent de potasse réelle dans la dissolution employée.

Ce résultat s'est accordé avec un essai alcalimétrique exécuté préalablement, mais auquel on n'avait pas voulu se fier exclusivement.

Après avoir introduit 25<sup>gr</sup>.130 de cette dissolution dans l'éprouvette calorimétrique, on a ajouté un excès de chlorate de potasse et de chlorure de potassium en poudre. On a ensuite dirigé le courant de chlore sec dans la dissolution, et de manière à ne saturer dans l'expérience qu'une très-faible fraction de la potasse totale; par conséquent la dissolution de potasse restait toujours concentrée. Le poids du chlore était donné par deux pesées de l'éprouvette, l'une avant, l'autre après l'opération. Le tube abducteur du gaz était pesé avec l'éprouvette.

1 gr. de chlore réagissant sur cette dissolution a dégagé :

I.	521,44
II.	519,57
III.	525,44
	522,15

Moyenne. . . 522,15 unités de chaleur.

En multipliant cette moyenne par 213, poids de 6 équivalents de chlore qui réagissent, on a

$$R = 111218 \text{ unités de chaleur.}$$

Reste à déterminer  $x'$  et  $x''$ .

Or pour  $x'$ , on a constaté que 3<sup>gr</sup>.590 de la dissolution concentrée de potasse mesurée par la pipette ont dégagé par leur mélange avec un excès d'eau :

I.	59,34
II.	60,07
	59,70

Moyenne. . . 59,70 unités de chaleur.

Or, 1<sup>gr</sup>.385 de potasse réelle, contenue dans la dissolution de potasse employée et combinée à 8,3 équivalent d'eau, ayant

dégagé 59.70 unités de chaleur, il s'ensuit que 1 gr. de potasse réelle aurait dégagé 43,11 unités. Six équivalents de potasse réelle ou 282 gr. dégageraient donc

$$282 \times 43,11 = 12157,02 \text{ unités de chaleur.}$$

Ce chiffre doit subir une correction que nous allons faire immédiatement. En effet, les 6 équivalents de potasse qui ont constitué le chlorure et le chlorate de potasse ont mis en liberté 49,8 équivalents d'eau, qui par leur contact avec la partie de la dissolution de potasse restée indécomposée ont dû dégager de la chaleur.

Dans une expérience faite pour établir la valeur de R et dans laquelle on avait fait réagir 0<sup>gr.</sup>,660 de chlore sur 25<sup>gr.</sup>,130 de dissolution alcaline, il est facile de voir que la quantité d'eau devenue momentanément libre devait être 1<sup>gr.</sup>,391. J'ai donc fait réagir dans l'éprouvette calorimétrique 1<sup>gr.</sup>,391 d'eau sur 22<sup>gr.</sup>,865 de dissolution concentrée de potasse; car 22<sup>gr.</sup>,865 = 25<sup>gr.</sup>,130 — 1<sup>gr.</sup>,391 — 0<sup>gr.</sup>,8738 (0<sup>gr.</sup>,8738 étant la potasse entrée en combinaison avec le chlore).

La chaleur dégagée a été de

$$54,06 \text{ unités de chaleur.}$$

En rapportant ce nombre à  $6 \times 8,3 = 49,8$  équivalents d'eau, qui correspondent à 6 équivalents de potasse réelle, on a

$$(54,06 \times 9 \times 49,8) : 1,391 = 17419 \text{ unités de chaleur.}$$

En corrigeant d'après cela la valeur de  $x'$  primitivement trouvée, on a

$$x' = 12157 + 17419 = 29576 \text{ unités de chaleur.}$$

Pour déterminer maintenant  $x''$ , ou la chaleur dégagée par l'acide chlorique, en se combinant avec la potasse, j'ai fait des expériences spéciales :

1 gr. de potasse étendue traité par l'acide chlorique étendu (le chlorate de potasse formé restant en dissolution) a donné

I.	322,16
II.	324,12

Moyenne. . . 323,14 unités de chaleur.

Par conséquent, un équivalent de potasse = 47 gr., dégagerait  
15187,6 unités de chaleur.

Les liqueurs étaient assez étendues pour qu'il n'y eût pas précipitation du chlorate de potasse

Pour ramener la détermination de  $x''$  à ce qu'elle doit être dans la réaction telle qu'elle a été effectuée dans notre expérience relative à la détermination de R, il faut corriger le nombre précédent de la chaleur absorbée par la dissolution du chlorate de potasse.

Or, on trouve que :

1 gr. de chlorate de potasse, en se dissolvant, absorbe

I.	69,64
II.	<u>71,70</u>
Moyenne. . .	70,67

Multipliant par 122,5, équivalent du chlorate de potasse, on a

8657,1 unités de chaleur.

Ce nombre ajouté à 15187,6 donne

23844,7 unités de chaleur

pour exprimer la valeur de  $x'$  ou la formation du chlorate de potasse à l'état cristallisé.

On a cherché à contrôler ce dernier nombre par des expériences plus directes, en faisant réagir une dissolution normale de potasse (étendue jusqu'au degré strictement nécessaire) sur une dissolution d'acide chlorique qu'on saturait préalablement de chlorate de potasse. On obtenait ainsi directement le chlorate de potasse à l'état solide.

J'ai cru pouvoir négliger la très-faible erreur due à la dissolution d'un peu de chlorate à raison de l'eau apportée par la dissolution mesurée dans la pipette.

On a eu par gramme de potasse

I.	494,0
II.	<u>495,6</u>
Moyenne. . .	494,8 unités de chaleur.

et pour 1 équivalent de potasse = 47 gr., on a

23256,1 unités.

C'est ce dernier nombre (qui diffère d'ailleurs peu du précédent) que j'ai fait entrer dans les calculs.

Les valeurs de R,  $x'$  et  $x''$  étant déterminées, comme on a d'ailleurs

$$A = 100960 \times 5$$

$$D = 76238 \times 5$$

il s'ensuit après substitution des divers nombres,

$$x = R - A - x'' + (D - x') = -65234 \text{ unités de chaleur.}$$

Telle est en définitive la chaleur *absorbée* par l'union du chlore et de l'oxygène pour former l'acide chlorique, restant en dissolution étendue.

#### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

J'ai exposé avec détails les expériences relatives à la détermination de la chaleur mise en jeu lors de la formation de l'acide hypochloreux : les nombres qui résultent de ces expériences avaient de l'importance à mes yeux, non-seulement par eux-mêmes, mais encore parce qu'ils devaient servir de base d'opérations pour déterminer la chaleur d'oxidation d'un assez grand nombre de métalloïdes, tels que le phosphore, l'arsenic, etc.

Dans toutes les expériences où l'on a eu recours à l'acide hypochloreux comme agent d'oxidation, on avait la précaution de saturer préalablement de chlore l'acide hypochloreux après son introduction dans l'éprouvette plongée dans la moufle du calorimètre, avant d'opérer la réaction chimique. De cette façon, on échappait à la cause d'erreur résultant de l'expulsion incomplète du chlore devenu libre à la suite de la réaction.

*Acide phosphorique hydraté (par le phosphore rouge).* — La combustion du phosphore à l'état d'acide phosphorique, opérée sous l'influence d'un excès d'acide hypochloreux dissous ; a été exécutée en employant d'abord le phosphore sous la *modification rouge* obtenue à l'état de pureté par M. Schrötter. Je suis redevable à l'obligeance de M. Dumas de l'échantillon de phosphore rouge qui a pu servir à plusieurs expériences et qui avait été préparé par M. Schrötter lui-même. L'emploi du phosphore à cet état amorphe permet des pesées directes, exactes et fa-

ciles ; et à raison de la division de la matière , l'action chimique est presque instantanée.

Le phosphore était pesé dans une petite cuiller en verre, puis introduit dans l'acide hypochloreux de l'éprouvette; on agitait et l'on notait les indications de la colonne mercurielle.

Cette expérience présente deux phases bien distinctes et d'une durée fort inégale, eu égard à la chaleur dégagée. Aussi fallait-il pour la seconde phase, qui durait environ une heure ( tandis que l'autre n'était que de quatre ou cinq minutes ), se mettre à l'abri des erreurs provenant du refroidissement, à l'aide de l'artifice de Rumford. Une première expérience de tâtonnement indiquait la température initiale à laquelle devait être abaissé le calorimètre au-dessous de la température ambiante, pour que la température développée ensuite par la première phase de la réaction se trouvât inférieure à la température ambiante d'une quantité égale à celle dont elle devait surpasser cette même température à la fin de la seconde phase.

Il est d'ailleurs facile de concevoir la cause de ces deux phases distinctes dans le dégagement de chaleur, l'acide phosphorique ne passant pas immédiatement à l'état d'acide phosphorique trihydraté (1).

---

(1) L'essai de la liqueur acide après la combustion a indiqué constamment un peu d'acide phosphorique monohydraté; il n'y avait pas à espérer de connaître l'effet calorifique dû à son hydratation totale; la plus grande partie néanmoins arrivait à l'état d'hydratation complète, ainsi qu'on a pu le constater par les réactifs. Il est impossible d'échapper complètement à cette cause d'erreur qui d'ailleurs se reproduit presque constamment quelles que soient les conditions où l'acide phosphorique anhydre, soit tout formé, soit naissant, se trouve en contact avec l'eau.

Je ne crois pas que cette cause d'erreur puisse avoir une grande influence sur le nombre réel qui exprime la chaleur de combustion du phosphore passant à l'état d'acide phosphorique trihydraté en dissolution, en se reportant aux phénomènes constatés au calorimètre. L'effet calorifique complémentaire qui aurait pu échapper ne peut évidemment constituer qu'une fraction assez faible de la chaleur totale observée. Dans tous les cas les *rappports* entre les nombres calorifiques dans lesquels la formation de l'acide phosphorique intervient, ne peuvent pas éprouver de modification sensible par l'adoption de ces nombres.

La réaction d'après laquelle on calcule les effets calorifiques est



On a donc, pour déterminer la valeur de  $x$  ou la chaleur de formation de 1 équivalent d'acide phosphorique trihydraté et dissous,

$$R = x - D$$

$D$  exprimant ici la quantité de chaleur *dégagée* par la décomposition de 5 équivalents d'acide hypochloreux étendu.

On a obtenu pour 1<sup>gr</sup> de phosphore en réaction :

I.	6821
II.	6809

Moyenne. . . 6815 unités de chaleur.

d'où

$$R = 32 \times 6815 = 218080 \text{ unités de chaleur.}$$

et en substituant pour  $D$  sa valeur  $5 \times 7370 = 36850$ , on a pour  $x$ , chaleur *dégagée* par la formation de 1 équivalent d'acide phosphorique étendu,

181230 unités de chaleur.

*Acide phosphorique hydraté (par le phosphore ordinaire).*—Le phosphore était employé en petits fragments de trois à cinq centigrammes préalablement desséchés avec rapidité au contact du papier joseph. Pour connaître le poids du phosphore employé, on faisait la tare d'un flacon à l'émeri rempli d'acide carbonique sec et contenant un certain nombre de fragments de phosphore sec; on enlevait avec un fil de platine pointu la quantité voulue, que l'on introduisait rapidement dans l'éprouvette calorimétrique contenant l'acide hypochloreux: on rebouchait rapidement le flacon qui plongeait constamment dans un vase à large ouverture, où l'on entretenait un courant continu d'acide carbonique sec. La différence des deux pesées donnait le poids du phosphore en expérience (1). La quantité de phosphore brûlé dans chaque expérience était comprise entre 0<sup>gr</sup>.03 et 0<sup>gr</sup>.05.

---

(1) La manipulation relative au phosphore ordinaire pour connaître son poids exact, était analogue à celle que nous avons suivie M. Silbermann et moi pour peser le potassium.

J'ai trouvé ainsi qu'un gramme de phosphore donnerait par la réaction de l'acide hypochloreux

I.	7788,0
II.	7607,4

Moyenne. . . 7697,7 unités de chaleur.

En effectuant le calcul comme précédemment pour le phosphore rouge, on trouve pour l'équivalent calorifique de l'acide phosphorique en dissolution, en partant du *phosphore ordinaire*,

209476 unités de chaleur.

Or en partant du *phosphore rouge*, on arrivait au nombre

181230 unités de chaleur.

La différence est de

28246 unités de chaleur.

nombre qui serait uniquement attribuable à la *chaleur latente de constitution* du phosphore ordinaire comparé au *phosphore rouge*.

Cette différence est considérable et de nature à fixer l'attention des physiciens; elle dépasse les prévisions qu'aurait suggéré la comparaison de la chaleur spécifique du phosphore *ordinaire* à celle du phosphore *rouge* déterminée récemment par M. Regnault.

Voici en effet les résultats :

	Équivalent calorifique.	Chaleur spécifique d'après M. Regnault.	
Phosphore rouge	181230	0,16981	entre 14 et 98°.
Phosphore ordinaire	209476	0,1887	entre 10 et 36°.

On voit que la chaleur spécifique du phosphore rouge est notablement plus forte que celle du phosphore ordinaire. Ce résultat est dans le sens des phénomènes observés pour le carbone et le soufre à divers états. Mais pour le phosphore, la différence des chaleurs de combustion est plus forte que les différences qui correspondent aux modifications du carbone, bien que ce dernier corps présente de grands écarts sous le rapport des chaleurs spécifiques.

*Acide phosphorique anhydre.* — Un gramme d'acide phosphorique anhydre en se dissolvant dans l'eau dégage.

I.	265,5
II.	262,0

Moyenne. . . 263,7 unités de chaleur.

Ce nombre multiplié par 72 (équivalent de l'acide phosphorique anhydre) donne

18986 unités de chaleur.

pour l'hydratation de l'acide phosphorique anhydre.

Si l'on soustrait ce dernier nombre de 209476 qui exprime l'équivalent de l'acide phosphorique hydraté, la différence

190490 unités de chaleur.

exprimera l'équivalent calorifique de l'acide phosphorique anhydre provenant du phosphore ordinaire.

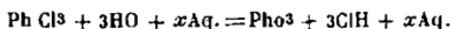
Ce nombre est plus élevé que le nombre 181408 déduit des expériences de M. Abria; il est même plus élevé que le nombre 183904 calculé d'après les résultats de M. Andrews. Ces physiciens ont sans doute opéré en oxydant un poids connu de phosphore ordinaire; dans ce cas, il serait facile de comprendre qu'ils auraient pu obtenir des résultats trop faibles, si le phosphore brûlé n'était point passé en entier à l'état d'acide phosphorique.

*Acide phosphoreux.* — Pour déterminer la chaleur de formation de l'acide phosphoreux, on s'est appuyé d'une part sur la chaleur dégagée par la formation de l'acide phosphorique déjà connue, d'autre part sur la chaleur dégagée par la suroxydation de l'acide phosphoreux dissous sous l'influence de l'acide hypochloreux, ce qui a exigé une expérience spéciale que nous allons décrire. La différence des deux nombres devait donner la chaleur de combinaison du phosphore avec l'oxygène pour constituer l'acide phosphoreux dissous, en s'appuyant naturellement sur le principe des chaleurs successives.

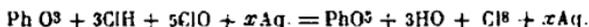
Pour connaître le poids exact d'acide phosphoreux en expérience, on opérait sur un poids connu de protochlorure de phosphore que l'on décomposait par un excès d'eau, ce qui fournissait une quantité calculable d'acide phosphoreux hydraté: l'acide chlorhydrique, formé simultanément, se trouvait également en proportion calculable, ce qui permettait de tenir compte de l'effet produit par l'acide chlorhydrique mé-

langé à l'acide phosphoreux sur une partie de l'acide hypochloreux employé dans le calorimètre.

On a en effet pour la réaction donnant le poids de l'acide phosphoreux ,



et pour la réaction calorimétrique ,



Il n'était pas nécessaire de reproduire pour chaque expérience une nouvelle quantité d'acide phosphoreux dérivée d'une quantité pesée de protochlorure de phosphore : il suffisait de mesurer le volume de la première liqueur obtenue et d'opérer à chaque fois sur une fraction connue de ce volume.

Lors de la conversion de l'acide phosphoreux en acide phosphorique, on observe dans les indications de la colonne mercurielle les mêmes particularités signalées lors de la formation directe de l'acide phosphorique en partant du phosphore libre ; les mêmes précautions doivent donc être observées pour l'évaluation de la chaleur dégagée.

Les éléments de l'expérience sont :

$$R = x + A - (D + E).$$

A chaleur dégagée par la formation de trois équivalents d'eau	=	103386
D chaleur absorbée par la décomposition de trois équivalents d'acide chlorhydrique étendu	=	120576
E chaleur dégagée par la décomposition de cinq équivalents d'acide hypochloreux étendu	=	36850

Un poids d'acide phosphoreux correspondant à 1 gramme de phosphore en passant à l'état d'acide phosphorique étendu dégage :

I.	2773,2
II.	2762,6
III.	<u>2771,9</u>

Moyenne . . . 2769,2 unités de chaleur,

d'où

$$R = 32 \times 2769,2 = 88742 \text{ unités de chaleur.}$$

En substituant dans la dernière équation aux nombres A, D et E leurs valeurs numériques, on a

$$x = 69082 \text{ unités}$$

pour exprimer la chaleur *dégagée* par la transformation de l'acide phosphoreux en acide phosphorique.

D'où l'équivalent calorifique de l'acide phosphoreux provenant du phosphore ordinaire

$$= 209476 - 69082 = 140394$$

(209476 étant l'équivalent calorifique de l'acide phosphorique).

*Acide hypophosphoreux.* — Pour déterminer la chaleur de formation de l'acide hypophosphoreux, on s'est appuyé d'une part sur la chaleur dégagée par la formation de l'acide phosphorique déjà connue, d'autre part, sur la chaleur dégagée par la sur-oxydation de l'acide hypophosphoreux dissous sous l'influence de l'acide hypochloreux. La différence des deux nombres devait exprimer la chaleur de combinaison du phosphore avec l'oxygène pour constituer l'acide hypophosphoreux dissous.

Pour connaître le poids exact d'acide hypophosphoreux réel mis en expérience, je faisais dissoudre dans l'éprouvette, un poids connu d'hypophosphite de baryte cristallisé et préalablement analysé, puis je mettais en liberté l'acide hypophosphoreux à l'aide d'un léger excès d'acide sulfurique étendu. On introduisait ensuite l'éprouvette dans le calorimètre et on commençait la réaction de l'acide hypochloreux sur la dissolution d'acide hypophosphoreux tenant en suspension le sulfate de baryte.

Dans cette réaction on observe les phénomènes déjà signalés lors de la formation de l'acide phosphorique en partant, soit du phosphore, soit de l'acide phosphoreux; l'opération présente deux phases distinctes; il faut donc prendre les mêmes précautions pour évaluer la chaleur qui se dégage.

Les éléments de l'expérience sont :

$$R = x - D$$

où

D = 29480 chaleur dégagée par la décomposition de 4 équivalents d'acide hypochloreux dissous.

Un poids d'acide hypophosphoreux correspondant à 1 gramme de phosphore, en passant à l'état d'acide phosphorique étendu, dégage :

I.	6022,50
II.	5893,40

Moyenne. . . 5957,95 unités de chaleur,

d'où

$$R = 32 \times 5957,95 = 190654 \text{ unités}$$

et

$$x = 161174 \text{ unités de chaleur}$$

pour exprimer la chaleur *dégagée* par la transformation de l'acide hypophosphoreux en acide phosphorique.

Il suit de là que l'équivalent calorifique de l'acide hypophosphoreux provenant du phosphore ordinaire

$$= 209476 - 161174 = 48302 \text{ unités.}$$

(209476 étant l'équivalent calorifique de l'acide phosphorique).

#### COMPOSÉS OXYGÈNES DE L'ARSENIC.

Je me dispenserai de fournir des détails sur ces expériences calquées sur les opérations qui ont servi à déterminer les équivalents calorifiques des acides phosphorique, phosphoreux et hypophosphoreux avec cette différence seulement que l'acide arsénieux était pesé directement.

L'arsenic métallique était employé aussi pur que possible. L'arsenic et l'acide arsénieux étaient oxydés par l'acide hypochloreux.

On a les réactions :

- I.  $\text{As} + 5\text{ClO} + x\text{Aq.} = \text{AsO}_5 + \text{Cl}^5 + x\text{Aq.}$  (pour l'acide arsénique).
- II.  $\text{AsO}_3 + 2\text{ClO} + x\text{Aq.} = \text{AsO}_5 + \text{Cl}^3 + x\text{Aq.}$  (pour l'acide arsénieux).

Les réactions se terminaient brusquement et n'ont pas donné lieu à l'observation des deux phases distinctes constatées pour la formation des acides du phosphore.

*Acide arsénique.* — 1 gr. d'arsenic converti par l'acide hypochloreux en acide arsénique a donné :

I.	1975,5
II.	1961,5
	1968,5

Moyenne. . . 1968,5 unités de chaleur.

Le calcul fait en s'appuyant sur l'équation I donne

$$110787 \text{ unités de chaleur}$$

pour l'équivalent calorifique de l'acide arsénique.

*Acide arsénieux.* — 1 gramme d'acide arsénieux opaque en

poudre, converti en acide arsénique par l'acide hypochloreux, donne :

I.	503,8
II.	<u>509,6</u>

Moyenne. . . 506,7 unités de chaleur.

Le calcul fait en s'appuyant sur la réaction exprimée par l'équation II donne

35424 unités de chaleur

pour exprimer la chaleur dégagée par la transformation de l'acide arsénieux opaque et solide en acide arsénique en dissolution; on a donc pour l'équivalent calorifique de l'acide arsénieux opaque et solide :

$$110787 - 35424 = 75363 \text{ unités de chaleur.}$$

Pour connaître ce qu'aurait donné l'acide arsénieux opaque en dissolution en se transformant en acide arsénique, il a fallu déterminer la quantité de chaleur mise en jeu par la dissolution de cet acide dans l'eau. Cette quantité était d'ailleurs indispensable à connaître pour la détermination exacte de l'équivalent calorifique du chlorure d'arsenic d'après ma méthode.

1 gr. d'acide arsénieux opaque, en se dissolvant absorbe

37,1 unités de chaleur.

Ce nombre multiplié par 99 (équivalent de l'acide arsénieux) donne

3673 unités de chaleur absorbée.

Si l'on avait fait réagir l'acide hypochloreux sur l'acide arsénieux préalablement dissous, le nombre exprimant la réaction, aurait été augmenté du nombre que donne la dissolution de l'acide arsénieux affecté d'un signe contraire; on aurait obtenu

39097 unités de chaleur

pour exprimer la chaleur dégagée par la transformation de l'acide arsénieux opaque et dissous en acide arsénique en dissolution.

On trouve donc pour l'équivalent calorifique de l'acide arsénieux opaque et dissous

$$110787 - 39097 = 71690 \text{ unités de chaleur.}$$

On sait que l'acide arsénieux peut se présenter sous deux états isomériques, à l'état vitreux et à l'état opaque.

On sait également que la chaleur tend à transformer l'acide opaque en acide vitreux, tandis que ce dernier passe plus ou moins rapidement à l'état opaque, suivant les circonstances dans lesquelles il est placé. On sait enfin que lorsque cette dernière transformation s'opère brusquement, elle est accompagnée d'une émission de lumière.

J'ai cru qu'il serait intéressant de déterminer la quantité de chaleur mise en jeu pendant ces transformations.

Cette détermination n'a présenté aucune difficulté : il m'a suffi de traiter successivement une même dissolution de potasse à 40°, employée en grand excès, par 1 gramme de chacun des deux acides arsénieux pris à l'état solide. L'emploi d'une dissolution de potasse à 40°, permettait une dissolution et une combinaison assez rapide.

Voici les résultats fournis par l'expérience :

1 gramme d'acide arsénieux solide et opaque, en se combinant avec la potasse dissoute et marquant 40°, dégage

I.	93,26
II.	93,92
III.	93,55

Moyenne. . . 93,57 unités de chaleur

Donc 1 équivalent dégage

9211 unités,

1 gramme d'acide arsénieux solide et vitreux, en se combinant avec la potasse à 40° dégage

I.	105,81
II.	107,16

Moyenne. . . 106,48 unités de chaleur

ou pour 1 équivalent

10542 unités.

10542—9211=1331 exprime la quantité de chaleur qui se trouve à l'état latent dans l'acide arsénieux vitreux comparé à l'acide arsénieux opaque, l'un et l'autre conservant l'état solide.

Il ressort également des résultats fournis par l'expérience que si les deux acides peuvent entrer en dissolution dans l'acide chlorhydrique sans éprouver de transformation, il n'en est plus de

même quand ils s'unissent à la potasse ; l'acide arsénieux opaque paraît seul susceptible d'entrer en combinaison. Si l'on se refuse à cette explication il faudrait admettre que l'acide arsénieux vitreux absorbe, en entrant en dissolution, 1331 unités de chaleur de moins que son isomère. Je me propose d'éclaircir ce point par l'expérience ; car s'il en était ainsi, il pourrait exister en dissolution deux arsénites de potasse, contenant l'acide arsénieux à des états différents.

En comparant entre elles les chaleurs dégagées par la formation de l'acide arsénieux et celle de l'acide arsénique, on trouve que les deux nombres calorifiques sont entre eux

$$:: 1 : 1,54.$$

Les équivalents calorifiques des acides phosphoreux et phosphorique présentent sensiblement le même rapport ; ils sont entre eux

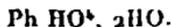
$$:: 1 : 1,49$$

en partant du phosphore ordinaire.

Ces rapports ne sont pas éloignés du rapport de 3 à 5, qui est celui des équivalents d'oxygène dans les deux groupes d'acides considérés.

Remarquons toutefois que le parallèle de constitution ne peut être rigoureusement permis, que dans le cas où l'on connaîtrait d'avance celui des trois acides phosphoriques en dissolution qui peut être comparé à l'acide phosphoreux dissous.

Les recherches de M. Wurtz tendent à faire considérer l'acide phosphoreux  $\text{PhO}^3, 3\text{HO}$ , comme un acide ternaire hydraté et bibasique



Il s'en suivrait que la constitution des arsénites ne permettrait pas leur assimilation aux phosphites.

Si l'on compare les équivalents calorifiques des trois acides du phosphore, en partant de l'acide hypophosphoreux, on trouve qu'ils sont entre eux

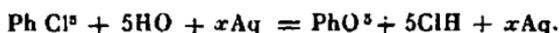
$$:: 1 : 2,91 : 4,36$$

Je rappellerai que d'après M. Wurtz l'acide hypophosphoreux n'appartiendrait pas à la classe des acides binaires oxygénés ; ce serait un acide ternaire hydraté et monobasique de la forme  $\text{Ph H}^2\text{O}^3, \text{HO}$ .

COMPOSÉS CHLORÉS DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC.

La méthode employée a consisté à opérer la décomposition d'un poids connu des divers chlorures par l'eau en excès, en évaluant la quantité de chaleur dégagée. En faisant intervenir pour le calcul de  $x$  des éléments antérieurement déterminés, c'est-à-dire la chaleur de formation de l'acide oxygéné correspondant au chlorure que l'on emploie, de plus la chaleur dégagée par la formation de l'acide chlorhydrique et celle absorbée par la décomposition de l'eau, on arrive à conclure la chaleur absorbée par la séparation des éléments du chlorure que l'on considère.

*Perchlorure de phosphore.* — La réaction sur laquelle les calculs sont basés pour obtenir la valeur de  $x$  est la suivante :



Dans cette réaction, on observe deux phases quant aux effets calorifiques, comme cela devait être prévu d'après ce que l'on a dit antérieurement sur la formation de l'acide phosphorique naissant au contact de l'eau.

La détermination du poids du perchlorure a été faite de la manière suivante.

Une éprouvette contenant un grand excès d'eau par rapport au chlorure à décomposer était pesée exactement avant son introduction dans le moufle calorimétrique. L'éprouvette étant en place, on introduisait une quantité convenable (mais non pesée immédiatement) de perchlorure de phosphore; la réaction s'opérait sans aucun dégagement de produits gazeux ou volatils au dehors de l'appareil; en sorte que le poids du perchlorure employé pouvait être déduit d'une nouvelle pesée de l'éprouvette et de son contenu, après l'observation des effets calorimétriques.

1<sup>er</sup>. de perchlorure de phosphore dans sa réaction sur l'eau dégage

I.	660,60
II.	654,56

Moyenne . . . 657,58 unités de chaleur,

et pour l'équivalent  $\text{Ph Cl}^5 = 2098^r,5$

$$R = 209,5 \times 667,58 = 137753.$$

Or

$$R = A + B - x - D$$

où

$$R = 137753.$$

A = 209476 pour la formation de  $\text{PhO}^5$  en dissolution étendue.

B = 200960 pour la formation de 5  $\text{ClH}$  dissous.

D = 172310 pour la décomposition de cinq équivalents d'eau.

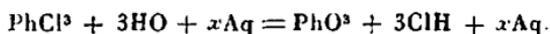
En substituant dans la dernière équation aux nombres A, B et C, leurs valeurs numériques, on obtient pour l'équivalent calorifique du perchlorure de phosphore

$$x = 100373 \text{ unités de chaleur.}$$

M. Abria qui a déterminé la chaleur de formation du perchlorure de phosphore  $\text{Ph Cl}^5$ , par une méthode qu'il n'a pas fait connaître, donne un nombre qui, rapporté à 32 gr. de phosphore, serait = 102368 unités de chaleur dégagée. De son côté M. Andrews arriverait pour l'équivalent du phosphore changé en  $\text{Ph Cl}^5$  au nombre 109504.

*Protochlorure de phosphore.* — L'expérience est conduite de la même manière que la précédente.

Les calculs s'appuient sur la réaction :



analogue à celle qui donne naissance à l'acide phosphorique.

La réaction calorifique ne présente qu'une phase dont la durée n'excède pas cinq minutes.

1<sup>er</sup>. de protochlorure de phosphore dans sa réaction sur l'eau, dégage :

$$\text{I.} \quad 450,9$$

$$\text{II.} \quad 455,7$$

$$\text{Moyenne. . .} \quad \underline{453,3} \text{ unités de chaleur.}$$

Un équivalent dégage  $453,3 \times 138,5 = 62782$ , d'où :

$$R = 62782$$

On a :

$$R = A + B - x - D$$

où

$$R = 62782$$

A = 140394 pour la formation de  $\text{PhO}^3$  hydraté dissous.

B = 120576 pour la formation de  $3\text{ClH}$  dissous.

D = 103384 pour la décomposition de trois équivalents d'eau.

d'où

$$x = 94804 \text{ unités de chaleur}$$

pour exprimer la chaleur *dégagée* par la formation du protochlorure de phosphore.

En comparant d'une part, les quantités de chaleur dégagées par la formation du protochlorure et du perchlorure de phosphore, et d'autre part celles qui sont dégagées par la formation de l'acide phosphoreux et de l'acide phosphorique, (en partant du phosphore ordinaire), on trouve qu'elles sont entre elles, pour les combinaisons du chlore,

$$:: 1 : 1,06$$

et pour les combinaisons correspondantes de l'oxygène,

$$:: 1 : 1,49.$$

On voit que le rapport est notablement différent, lorsqu'il s'agit des combinaisons oxygénées du phosphore, ou des chlorures correspondants du même métalloïde. A la vérité, les deux chlorures n'affectent pas le même état physique; mais la différence dépasse ce qu'on pourrait attendre de cette circonstance.

Je rapellerai que d'après les expériences de M. Cahours, l'équivalent du perchlorure de phosphore  $\text{Ph Cl}^5$ , représente huit volumes de vapeur, tandis que l'équivalent de protochlorure  $\text{Ph Cl}^3$ , ne représente que quatre volumes de vapeur. Soit qu'on admette que la molécule du perchlorure est relativement moins condensée que celle du protochlorure, ou bien qu'on suppose que le perchlorure de phosphore, se sépare en chlore et en protochlorure à la température où sa densité de vapeur a été prise, on trouve dans ces circonstances un argument pour expliquer le faible accroissement de chaleur dégagée en passant du protochlorure au perchlorure de phosphore.

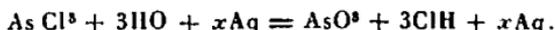
De plus, il se manifeste un phénomène inverse de celui qui a été constaté par M. Silbermann et par moi, pour les chlorures

des métaux, puisque la chaleur de chloruration de l'équivalent d'un métal dépasse toujours la chaleur d'oxydation de l'équivalent du même métal (1).

*Chlorure d'arsenic.* — On ne connaît jusqu'ici qu'un seul chlorure d'arsenic,  $\text{AsCl}^3$  qui correspond à l'acide arsénieux.

L'opération exécutée sur le chlorure d'arsenic est analogue aux précédentes.

La réaction sur laquelle on s'appuie est :



On a trouvé que 1 gramme de chlorure d'arsenic dégage par sa réaction sur l'eau :

I.	93,27
II.	93,50

Moyenne. . . 93,39 unités de chaleur.

Un équivalent de chlorure d'arsenic dégage

$$93,39 \times 182 = 16997 \text{ unités}$$

d'où

$$R = 16977.$$

On a d'ailleurs

$$R = A + B - x - D$$

où

$$R = 16997.$$

A = 71690 formation de l'acide arsénieux opaque et en dissolution.

B = 120576 formation de trois équivalents d'acide chlorhydrique dissous.

D = 103386 décomposition de trois équivalents d'eau,

d'où

$$x = 71883 \text{ unités de chaleur}$$

dégagees par la formation de 1 équivalent de chlorure d'arsenic.

Ce nombre s'éloigne peu de celui de M. Andrews qui a obtenu 74550 unités pour la formation de  $\text{AsCl}^3$ .

Comme on ne connaît qu'un seul chlorure d'arsenic, on ne peut pas faire pour les composés chlorurés et oxygénés de l'ar-

(1) Voyez *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVII, p. 484.

senic une comparaison aussi complète, que lorsqu'il s'agissait du phosphore. On voit seulement que l'équivalent calorifique de l'acide arsénieux opaque 75363 est plus fort que l'équivalent calorifique du chlorure d'arsenic 71883. Ce résultat est dans le sens des phénomènes observés pour les combinaisons du phosphore. Mais la différence est bien moins marquée; on s'en étonnera moins en se rappelant l'énergie avec laquelle l'arsenic prend feu dans le chlore.

CHALEUR MISE EN JEU DANS LA FORMATION DE QUELQUES  
COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'AZOTE.

Dans les recherches thermo-chimiques faites en commun avec M. Silbermann, nous avons déterminé la chaleur dégagée par la décomposition du protoxyde d'azote.

Nous avons trouvé que 1 gramme d'oxygène en se séparant de l'azote du protoxyde d'azote, dégage 1090,5 unités de chaleur. Ainsi la formation du protoxyde d'azote doit être accompagnée d'une absorption de chaleur.

On déduit de là, pour la chaleur *absorbée* pendant la formation de 1 équivalent de protoxyde d'azote,

8724 unités de chaleur.

Ce résultat est déduit des phénomènes observés pendant la décomposition du protoxyde d'azote par la chaleur seule.

Il y aurait eu intérêt à déterminer également la quantité de chaleur mise en jeu dans la combinaison de l'azote et de l'oxygène, pour constituer le bioxyde d'azote; mais ce gaz n'est pas décomposable par la chaleur seule.

Le seul moyen d'arriver à la solution consisterait probablement à brûler le charbon dans le bioxyde d'azote *préalablement assez chauffé* pour que cette combustion pût s'accomplir régulièrement, ainsi que cela a lieu avec le protoxyde d'azote. L'appareil qui nous a servi à M. Silbermann et à moi pour décomposer le protoxyde d'azote par la chaleur (1) serait applicable à cette expérience, en plaçant du charbon dans le tube de platine intérieur. En attendant que cette expérience soit réalisée, je vais

---

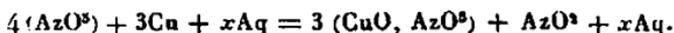
(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVI, page 11.

exposer les résultats fournis par l'union du bioxyde d'azote avec l'oxygène, pour former l'acide azoteux et l'acide azotique.

Il restera à déterminer ultérieurement la chaleur mise en jeu par la formation du bioxyde d'azote et la conversion de celui-ci en acide hypoazotique, pour avoir la série complète des phénomènes calorifiques qui se produisent dans l'oxydation de l'azote, en donnant naissance à des composés dont l'étude est des plus intéressantes au point de vue de la loi des proportions multiples.

Cette lacune sera bientôt comblée, je l'espère.

*Combinaison du bioxyde d'azote avec l'oxygène pour produire l'acide azotique étendu.* — Je me suis appuyé, pour arriver à ce résultat, sur l'action qu'exerce le cuivre sur l'acide azotique étendu, réaction exprimée par l'équation suivante :



D'après le volume de bioxyde d'azote provenant de cette réaction, volume que je recueillais en totalité et que je mesurais, je pouvais conclure le poids de cuivre dissous.

L'attaque se faisant dans l'éprouvette du calorimètre, on pouvait déduire de la chaleur dégagée l'effet dû au passage d'une quantité connue d'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote en se décomposant : on connaît en effet la chaleur dégagée par l'oxydation du cuivre et celle qui résulte de l'union du bioxyde de cuivre avec l'acide azotique pour faire l'azotate de cuivre étendu.

On a

$$R = A + B - x$$

où

A = 65655 formation de  $3\text{CuO}$  anhydre.

B = 20652 formation de  $3(\text{CuO}, \text{AzO}^3)$  en dissolution étendue.

L'expérience a prouvé que 1 gramme de bioxyde d'azote provenant de la décomposition de l'acide azotique correspondait à un dégagement de

I.	2184,5
II.	2171,6
III.	2247,2
IV.	2153,5
V.	2200,5
VI.	2190,2
VII.	2171,4

Moyenne. . . . 2188,4 unités de chaleur.

d'où

$$R = 2188,4 \times 30 = 65652 \text{ unités de chaleur.}$$

et

$$x = 20655 \text{ unités de chaleur.}$$

Ce nombre exprime la quantité de chaleur *absorbée* par le passage de 1 équivalent d'acide azotique à l'état de bioxyde d'azote.

Voici quelques détails sur les précautions qui ont été observées dans la conduite de l'expérience précédente.

On introduisait dans une éprouvette à col des planures de cuivre d'abord grillées, puis réduites par l'hydrogène ; d'autre part, on préparait une dissolution d'acide azotique formée de volumes égaux d'eau et d'acide azotique quadrihydraté et pur. La dissolution acide ainsi formée ne dégageait pas sensiblement de chaleur lorsqu'on l'étendait d'eau, ainsi qu'on s'en est assuré préalablement. L'expérience m'a prouvé que la réaction de cet acide sur le cuivre ne dégageait que du bioxyde d'azote chimiquement pur, circonstance qui doit tenir surtout à l'absence d'un échauffement trop grand, à raison de la masse mercurielle du calorimètre en rapport avec l'éprouvette où se passe la réaction.

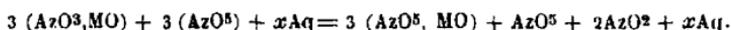
On introduisait 30 c. c. environ d'acide azotique, étendu comme on l'a dit, dans une éprouvette qu'on plaçait dans la moufle du calorimètre ; on étudiait alors la marche de la colonne mercurielle ; quand cette marche était régulière, on enlevait l'éprouvette qui contenait le liquide acide dont la température était celle du calorimètre ; à l'aide de ce liquide et en opérant rapidement, on lavait d'abord l'éprouvette qui contenait le cuivre métallique, puis on la remplissait presque jusqu'au col ; on adaptait rapidement le bouchon porteur du tube à dégagement et on introduisait le tout dans la moufle calorimétrique. On tenait compte du petit nombre de centimètres cubes d'air restant dans l'appareil (1).

---

(1) L'emploi d'un calorimètre à deux mouffles eût beaucoup simplifié les opérations préliminaires : ce n'est que depuis ces expériences que j'ai fait construire un calorimètre qui réalise ce perfectionnement et quelques autres encore.

Au bout de deux minutes environ, la réaction était accusée par le dégagement de la première bulle de gaz bioxyde d'azote; le dégagement s'activait de plus en plus, arrivait à son maximum après dix minutes environ, puis se ralentissait et devenait presque nul vingt ou vingt-cinq minutes après l'introduction de l'éprouvette. Une durée aussi longue nécessitait de grandes précautions dans les observations et les opérations, ainsi que je l'ai déjà dit.

*Combinaison du bioxyde d'azote avec l'oxygène pour produire l'acide azoteux étendu.*—Pour obtenir le nombre calorifique cherché, je me suis fondé sur la réaction qu'exerce l'acide azotique étendu sur un azotite, que l'on peut formuler par l'équation suivante :



Faute d'expérience possible relative à la saturation directe de l'acide azoteux par les bases, pour déterminer la chaleur dégagée par la formation des azotites (la décomposition d'un azotite par la chaleur ne pouvant pas d'ailleurs fournir la solution, puisqu'on n'obtient que les produits de la décomposition de l'acide azoteux), j'ai admis, comme résultat qui doit être très-approché de la vérité, que la combinaison de l'acide azoteux avec une base donnée, dégage la même quantité de chaleur que la combinaison de l'acide azotique avec cette même base. (Voyez à l'appui de cette hypothèse le tableau des combinaisons des acides avec les bases, *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVII, p. 419). Il s'ensuit que dans l'équation écrite plus haut la chaleur dégagée dans la réaction peut être considérée comme résultant uniquement de la formation de 1 équivalent d'acide azotique aux dépens de trois équivalents d'acide azoteux, avec formation de 2 équivalents de bioxyde d'azote.

L'azotite employé était l'azotite d'argent pur; mais comme ce sel est insoluble, il a fallu tenir compte de cette circonstance pour ramener les résultats à ce qu'ils eussent été, en opérant sur un azotite soluble. Pour faire cette correction, il suffit de connaître l'effet calorifique, produit par la précipitation d'une quantité connue d'azotite d'argent (1). J'y suis parvenu facile-

---

(1) On commençait d'abord par ajouter du nitrate d'argent dissous et

ment en traitant une dissolution d'azotite de baryte par un poids connu d'azotate d'argent dissous.

D'une part :

1 gr. d'azotite d'argent décomposé par l'acide azotique étendu (1) dégage

I.	37,90
II.	37,96
III.	<u>37,34</u>

Moyenne. . . . 37,73 unités de chaleur.

En multipliant 37,73 par 462<sup>gr.</sup>, poids de 3 équivalents d'azotite d'argent, on a :

17431 unités de chaleur.

D'autre part :

1 gr. d'azotite d'argent dégage en se précipitant

I.	49,98
II.	<u>49,89</u>

Moyenne. . . . 49,93 unités de chaleur.

D'où

$49,93 \times 462 = 23068$  unités de chaleur dégagées par trois équivalents d'azotite d'argent en se précipitant.

La somme

$23068 + 17431$

donne

$R = 40499$  unités de chaleur.

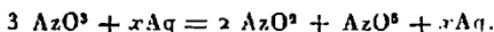
Or la chaleur dégagée par la réaction résulte de la chaleur

non pesé à la dissolution d'azotite de baryte, qui n'avait pas besoin d'être pure, mais simplement exempte de baryte libre, jusqu'à apparition d'un précipité, pour être bien sûr de l'état de saturation de la liqueur, à partir de ce moment, tout le nitrate d'argent ajouté est converti en nitrite d'argent qui se précipite.

(1) Lorsqu'on décompose l'azotite d'argent par l'acide azotique étendu, on est averti de la décomposition complète de l'acide azoteux, mis en liberté, par la disparition de la coloration bleue très légère existant d'abord. On évite que le bioxyde d'azote provenant de la réaction ne s'oxyde dans l'intérieur de l'éprouvette calorimétrique, en dirigeant dans celle-ci un courant d'acide carbonique saturé d'humidité pour en chasser l'air et empêcher celui-ci d'y pénétrer durant l'opération.

dégagée par  $AzO^3$  étendu, devenant  $AzO^5$  en dissolution, diminuée de la quantité de chaleur qui semble devoir être absorbée par 2  $AzO^3$  étendus devenant 2  $AzO^2$ .

En effet .



Bien que ces deux éléments soient inconnus, on peut arriver au résultat cherché, en remarquant que 2  $AzO^2$  étant fictivement transformés en 2  $AzO^5$  étendus, dégageraient une quantité de chaleur qui peut être connue d'après une détermination rapportée un peu plus haut.

Soit A la quantité de chaleur dégagée par 2  $AzO^2$  devenant 2  $AzO^5$  étendus, quantité qui est connue,

Nous aurons

$$3x = R + A$$

x exprimant la chaleur dégagée par 1 équivalent d'acide azoteux en passant à l'état d'acide azotique ;

Or

$$A = 2 \times 20655 = 41310$$

On aura donc

$$x = 27269 \text{ unités de chaleur,}$$

nombre qui représente la chaleur *dégagée* par un équivalent d'acide azoteux passant à l'état d'acide azotique.

En retranchant ce dernier nombre de celui qui s'applique à la transformation du bioxyde d'azote en acide azotique, on a un résultat négatif

$$= -6614 \text{ unités de chaleur.}$$

Ainsi le passage du bioxyde d'azote à l'état d'acide azoteux est accompagné d'une *absorption* de chaleur représentée par le nombre ci-dessus.

Il est remarquable de voir le bioxyde d'azote (corps très-stable et jouant à certains égards le rôle d'un corps simple) *absorber* de la chaleur pour former l'acide azoteux, de même que l'on a vu l'azote absorber également de la chaleur, pour former le protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote et l'acide azoteux présentent le caractère commun d'être décomposables par la chaleur: le premier

en azote et oxygène; le second en azote et acide hypoazotique. On se rappelle d'ailleurs que tant l'acide hypoazotique, que le bioxyde d'azote, résistent à l'action de la chaleur, ainsi que nous l'avons prouvé, M. Silbermann et moi, dans des recherches antérieures.

L'ensemble des résultats qui se rapportent aux chaleurs mises en jeu dans l'oxydation de l'azote à divers degrés, ne me permettent pas encore de conclure au nombre qui représenterait l'équivalent calorifique de l'acide azotique, c'est-à-dire l'effet calorifique qui résulterait de l'union de 1 équivalent d'azote avec 5 équivalents d'oxygène. En effet je n'ai déterminé que la chaleur *dégagée* par le bioxyde d'azote passant à l'état d'acide azotique, ou  $Az O^2$  transformé en  $Az O^3$ , représentée par 20655 unités de chaleur. Lorsque l'expérience aura fait connaître la chaleur mise en jeu par la formation du bioxyde d'azote, et lorsque cette donnée précise sera ajoutée aux expériences rapportées dans ce travail, on pourra résoudre complètement des problèmes intéressants, relatifs aux quantités de chaleur dégagées par la réaction des éléments qui constituent la poudre (1). Mais dès à présent les résultats auxquels je suis parvenu me semblent de nature à autoriser quelques réflexions intéressantes pour la théorie de la déflagration de la poudre et la part chimique à faire dans les phénomènes présentés par les poudres Brisantes.

En faisant abstraction de la rapidité d'inflammation des divers mélanges capables de constituer des poudres balistiques, il est certain : 1° que la quantité de gaz développée par un poids donné de poudre ; 2° que la température produite au moment de la réaction, sont deux éléments qui peuvent influencer sur la force d'expansion de la poudre. A vitesse d'inflammation égale (par suite le refroidissement par le contact de l'arme étant égal), on pourra avoir des forces d'expansion très-différentes pour un

---

(1) Je n'ignore pas tout ce que cette lacune a de regrettable et j'aurais désiré pouvoir la combler immédiatement; malheureusement cette expérience exige l'emploi des mêmes appareils qui ont servi aux combustions vives du carbone et il aurait fallu une installation et des dispositions que les circonstances ne me permettaient pas d'organiser pour le moment.

même poids des diverses poudres, lors même que le volume gazeux, mesuré dans les mêmes circonstances, serait identique dans chaque cas. Il suffit pour cela que la chaleur dégagée par les réactions chimiques soit très-différente.

Pour la poudre ordinaire, en admettant la réaction suivante,



135 gr. donnent 8 vol. de gaz (le volume de l'équivalent d'oxygène étant = 1).

Il est clair que la décomposition complète de l'azotate de potasse doit donner lieu à une absorption de chaleur considérable, et que cet effet doit diminuer notablement la chaleur dégagée par la formation de 3 équivalents d'acide carbonique et de 1 équivalent de sulfure de potassium, effet calorifique que les déterminations antérieures permettent de calculer.

Voici au surplus le compte de la chaleur dégagée par la combustion de 1 gr. de poudre, en admettant la composition et les réactions inscrites à l'équation ci-dessus et *dans l'hypothèse où la décomposition de l'acide azotique donnerait lieu à une absorption de chaleur égale à la chaleur dégagée par le passage de  $\text{AzO}^3$  à l'état de  $\text{AzO}^2$* , soit 20655 unités de chaleur pour 1 équivalent de  $\text{AzO}^5$ : ce nombre doit probablement être un minimum, ce qui fera que le résultat final de notre calcul sera trop fort.

La réaction R comprend les effets suivants :

D = 119523 chaleur absorbée par la décomposition complète de l'azotate de potasse cristallisé, en azote, oxygène et potassium.

A = 145440 formation de trois équivalents d'acide carbonique.

B = 45638 formation d'un équivalent de sulfure de potassium anhydre.

d'où

$$\text{R} = \text{A} + \text{B} - \text{D} = 71555 \text{ unités de chaleur.}$$

Ce nombre, divisé par 135, donne

530 unités de chaleur

dégagées par la combustion de 1 gramme de poudre ordinaire.

Si maintenant nous passons à la considération des effets calorifiques produits par la réaction du soufre et du charbon sur le chlorate de potasse, il sera facile de voir *a priori* qu'ils doivent

être énormes et qu'ils doivent contribuer à rendre la poudre brisante. En effet, à l'exception de la chaleur absorbée par la séparation de l'acide chlorique et de la potasse et de la décomposition de la potasse, toutes les autres réactions donnent lieu à des dégagements de chaleur; car l'acide chlorique, en se décomposant, dégage une quantité de chaleur considérable, tandis que le contraire a lieu pour l'acide azotique, ainsi que le prouvent mes expériences.

On savait déjà que les poudres au chlorate étaient brisantes: on attribuait uniquement cet effet à la grande vitesse d'inflammation; or il est évident que la vitesse d'inflammation doit s'accroître dans le cas de réactions qui dégagent plus de chaleur, comme cela a lieu pour les poudres au chlorate.

Au reste, tous les éléments du calcul de la chaleur produite par la combustion d'une poudre au chlorate existent.

Supposons cette poudre formée de 1 équivalent de chlorate, 1 équivalent de soufre et 2 équivalents de carbone.

En admettant que la réaction soit représentée par l'équation



150 grammes donnent six volumes de gaz (le volume de 1 équivalent d'oxygène étant = 1).

Cette poudre, comparée à la précédente, dégagera donc moins de gaz à poids égal; mais il est facile de voir que la chaleur développée devra rendre la force expansive bien plus grande que dans le cas précédent.

Voici les éléments du calcul :

D = 23256 équivalent calorifique du chlorate de potasse cristallisé.

E = 76238 équivalent calorifique de la potasse dissoute.

A = -65234 *ib.* de l'acide chlorique dissous.

B = 96960 deux fois l'équivalent calorifique de l'acide carbonique

C = 35528 équivalent calorifique de l'acide sulfureux gazeux.

C' = 100960 *ib.* du chlorure de potassium cristallisé.

d'où

$$R = B + C + C' - (D + E + A) = 199188 \text{ unités de chaleur.}$$

Ce nombre, divisé par 150, donne

$$1328 \text{ unités de chaleur}$$

dégagées par la combustion de 1 gramme de poudre au chlorate.

En rapprochant les deux réactions et en les rapportant à 1 gramme de chaque poudre, on voit que :

1 <sup>er</sup> poudre au salpêtre dégagerait	550	unités de chaleur.
1 <sup>er</sup> poudre au chlorate	<i>id.</i>	1328 <i>id.</i>

Je ferai remarquer toutefois que les calculs précédents, en supposant même les effets calorifiques de toutes les réactions bien connus, ne pourraient encore donner qu'une idée approchée des phénomènes, car on sait que dans la déflagration de la poudre, les réactions ne sont pas aussi nettes que l'indiquent les équations précédentes.

Les conditions de déflagration variant, les produits gazeux et les résidus fixes de la combustion peuvent varier aussi. En admettant même pour le moment qu'il fût possible de construire un calorimètre capable de satisfaire à ce genre de détermination, il n'en faudrait pas moins analyser les produits de la déflagration après chaque expérience calorimétrique.

Il est donc bien préférable d'analyser dans chaque cas particulier les produits de la réaction et d'appliquer les nombres calorifiques en conséquence des proportions des combinaisons formées. La solution des problèmes dépendra de ces divers éléments réunis.

MM. Pouillet et Péligot, dans un travail encore inédit, ont étudié les produits de la combustion de poudres de dosages différents, brûlées dans des conditions très-différentes, en déterminant à chaque fois le volume des gaz et la composition des produits de la combustion.

Qu'il me soit permis de croire que les éléments calorifiques que j'espère rendre bientôt plus complets, pourront être de quelque utilité lorsqu'ils seront appliqués aux analyses que feront connaître sans doute les savants que j'ai cités.

#### COMPOSÉS OXYGÈNES DU SOUFRE.

La combustion du soufre à l'état d'acide sulfureux a déjà été l'objet d'expériences nombreuses que nous avons publiées, M. Silbermann et moi (1). Nous avons de plus déterminé la chaleur de dissolution de l'acide sulfureux dans l'eau.

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIV, p. 447.

Je me suis appuyé sur ces nombres pour évaluer la chaleur dé-  
gagée par la combustion du soufre à l'état d'acide sulfurique ;  
pour cela , j'ai déterminé, comme on le verra plus bas, la cha-  
leur d'oxydation qui accompagne le passage de l'acide sulfureux  
à l'état d'acide sulfurique. Pour contrôler les résultats de ces  
deux combustions successives, j'ai brûlé directement le soufre à  
l'état d'acide sulfurique à l'aide de l'acide hypochloreux.

L'emploi de l'acide hypochloreux affecté à la transformation  
des hyposulfites alcalins en sulfates, m'a conduit à l'équivalent  
calorifique de l'acide hyposulfureux.

Je rendrai compte aussi des particularités remarquables que  
m'a présenté la décomposition des hyposulfites par les acides,  
expérience entreprise dans le but de déterminer la chaleur qui  
accompagne la combinaison du soufre avec l'acide sulfureux  
pour constituer un hyposulfite. Les phénomènes variables que  
l'on observe dans ce cas tiennent aux états divers que peut  
affecter le soufre qui se sépare dans cette réaction.

La moyenne des nombres obtenus pour la combustion du sou-  
fre naturel à l'état d'acide sulfureux gazeux (dans le calorimètre  
à eau) est

2220 unités pour 16<sup>r</sup>  
35520 unités pour 16<sup>es</sup> ou un équivalent.

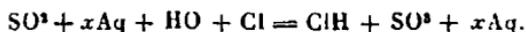
Or 1 équivalent d'acide sulfureux, en se dissolvant dans l'eau,  
dégage

3853 unités de chaleur (1).

On a donc, pour l'équivalent calorifique de l'acide sulfureux  
formé à l'état dissous,

39373 unités de chaleur.

*Transformation de l'acide sulfureux dissous en acide sulfu-  
rique.* — Je me suis appuyé pour cela sur la réaction du chlore,  
sur l'acide sulfureux en dissolution



Le chlore, partant d'un gazomètre, arrivait desséché dans  
l'éprouvette calorimétrique par un tube effilé plongeant jusqu'au

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVII, p. 412.

fond du liquide. L'éprouvette contenant la dissolution d'acide sulfureux était pesée avant et après la réaction. L'augmentation de poids indiquait le poids du chlore qui avait réagi pour transformer une partie seulement de l'acide sulfureux en acide sulfurique.

Un gramme de chlore, en réagissant sur l'acide sulfureux dissous, a donné

I.	942,4
II.	948,8
	945,6 unités de chaleur.

Il suit de là que la chaleur *dégagée* par la transformation de 1 équivalent d'acide sulfureux en acide sulfurique est

$$27839 \text{ unités}$$

puisque chaque équivalent de chlore correspond à un équivalent d'acide sulfureux.

La valeur ci-dessus est déduite de l'équation

$$R = x + A - D$$

dans laquelle A est l'équivalent calorifique de l'acide chlorhydrique en dissolution (40192) et D l'équivalent calorifique de l'eau (34462).

Or 39373 étant l'équivalent calorifique de l'acide sulfureux dissous, la somme

$$39373 + 27839$$

sera égale à

$$67212 \text{ unités de chaleur}$$

qui sont *dégagées* par la transformation du soufre naturel en acide sulfurique étendu.

*Oxydation du soufre par l'acide hypochloreux.* — Je me suis proposé ensuite d'oxyder directement le soufre naturel par l'acide hypochloreux, pour contrôler le nombre précédent; malheureusement l'attaque se fait avec trop de lenteur (même en pulvérisant ce soufre), pour que l'expérience calorimétrique puisse donner des résultats satisfaisants.

On réussit mieux avec la fleur de soufre. Mais on sait, d'après les expériences de M. Ch. Deville, que cette substance n'est pas homogène; j'ai cru en conséquence ne devoir opérer que

sur la partie de la fleur de soufre insoluble dans le sulfure de carbone. J'ai employé un échantillon qui m'avait été remis par M. Ch. Deville et préparé par lui-même.

Voici les résultats déduits d'expériences faites sur 0<sup>gr.</sup>, 1 environ :  
1 gr. soufre insoluble dans CS<sup>2</sup> et brûlé par ClO a dégagé :

I.	5401,6
II.	5375,9

Moyenne. . . . 5388,7 unités de chaleur.

On a l'équation



et

$$R = x - D$$

où D représente la chaleur dégagée par la décomposition de trois équivalents d'acide hypochloreux.

En effectuant le calcul, on trouve que 16 gr. de soufre ou un équivalent ainsi transformés en acide sulfurique étendu, dégagent

64110 unités de chaleur.

Or d'après les combustions successives en partant du soufre naturel, on avait

67212 unités.

Il est impossible d'attribuer cette différence uniquement à des erreurs d'expérience, bien que la résistance à se mouiller que présente le soufre de M. Ch. Deville rende possible l'expulsion d'un peu de chlorure de soufre au dehors du calorimètre.

*Décomposition de l'acide hyposulfureux en soufre et acide sulfureux.* — En m'appuyant sur les considérations déjà exposées à l'occasion de l'acide azoteux, j'admettrai que les acides hyposulfureux et sulfurique dégagent la même quantité de chaleur lorsqu'ils se combinent à la même base pour donner naissance à un sel soluble. Cela posé, lorsqu'on déplacera l'acide hyposulfureux de sa combinaison avec la soude, par ex., à l'aide de l'acide sulfurique étendu, l'effet calorifique observé sera attribué au seul phénomène de décomposition de l'acide hyposulfureux en acide sulfureux qui reste en dissolution, et en soufre qui se sépare tantôt à l'état huileux, tantôt à l'état pul-

*révulent*, suivant le degré de concentration de la dissolution (1).

1 gr. d'hyposulfite de soude cristallisé ( $S^2O^3$ , NaO, 5HO) préalablement dissous, puis décomposé par l'acide sulfurique étendu et donnant naissance à du *soufre huileux*, absorbe :

I.	5,5	} unités de chaleur.
II.	6,63	
III.	8,84	

Et pour un équivalent d'hyposulfite de soude cristallisé ou 124 gr. on a

I.	688	} unités de chaleur <i>absorbées</i> .
II.	882	
III.	1097	

Il faut remarquer que lorsque la dissolution de l'hyposulfite est très-étendue, le soufre se précipite à l'état *pulvérulent* d'un blanc jaunâtre, qui au bout de quelques heures prend une teinte légèrement rougeâtre. Dans ce cas, la réaction au lieu d'être accompagnée d'une *absorption*, donne lieu à un *dégagement* de chaleur (2).

1 gr. d'hyposulfite de soude cristallisé, mis en dissolution, puis décomposé par l'acide sulfurique dans des conditions où le soufre se précipite à l'état *pulvérulent*, dégage :

17,44	} unités de chaleur.
21,83	

Et pour un équivalent on a

2162	} unités de chaleur <i>dégagées</i> .
2707	

(1) Cet état particulier du soufre m'avait déjà été signalé depuis plusieurs années par M. Stas. Ce soufre ne reprend pas promptement son état solide : il est donc probable que les nombres obtenus ci-dessous doivent différer de ceux qui correspondraient à une séparation du soufre à l'état naturel, mais d'une quantité inconnue; car on ne serait pas sûr de faire cette correction exactement, même en faisant intervenir la chaleur latente de fusion du soufre.

Je rappellerai à cette occasion que M. Schrötter a signalé une particularité semblable pour le phosphore qui, dans certaines conditions, peut rester liquide pendant très-longtemps à une température basse, malgré l'agitation.

(2) J'employais 50 à 60 cent. cubes d'eau distillée pour 1<sup>er</sup> d'hyposulfite cristallisé. Dans le cas précédent, c'est-à-dire lors de la précipitation du soufre à l'état huileux, on n'employait que la quantité d'eau strictement nécessaire pour maintenir en dissolution l'acide sulfureux mis en liberté.

On peut admettre que la somme des nombres *maximum*

$$2707 + 1097 = 3804 \text{ unités}$$

représente la chaleur dégagée par le passage d'un équivalent de soufre liquide à l'état de soufre pulvérulent. Ce nombre doit même être considéré comme un minimum, vu qu'on ne peut pas affirmer qu'il ne se précipite pas dans tous les cas un mélange des deux variétés de soufre, l'une étant en grand excès par rapport à l'autre.

En admettant que le soufre pulvérulent qui se précipite dans cette réaction soit assimilable au soufre ordinaire, il s'ensuivrait que la combinaison du soufre avec un équivalent d'acide sulfureux dissous pour constituer l'acide hyposulfureux dissous absorberait au moins

$$2707 \text{ unités de chaleur,}$$

tandis que le soufre huileux dégagerait, dans les mêmes circonstances, au moins

$$1097 \text{ unités de chaleur.}$$

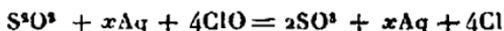
*Suroxydation de l'acide hyposulfureux par l'acide hypochloreux.* — En faisant réagir l'acide hypochloreux toujours en dissolution sur l'hyposulfite de soude dissous, j'ai obtenu pour 1 gr. de sel,

$$\text{I.} \quad 5401,6$$

$$\text{II.} \quad \underline{5375,9}$$

$$\text{Moyenne. . .} \quad 5388,7 \text{ unités de chaleur dégagées.}$$

La réaction est la suivante :



Je rappelle en effet que j'ai cru pouvoir faire abstraction de la différence existant entre la chaleur dégagée par l'union de l'acide sulfurique avec la soude et celle que dégage l'acide hyposulfureux en se combinant avec la même base ; en outre, je rappellerai que dans les recherches qui me sont communes avec M. Silbermann, il a été prouvé qu'il n'y avait pas de chaleur dégagée en présence de l'acide sulfurique étendu et d'une dissolution de sulfate neutre de soude, *lorsqu'il ne se précipite rien.*

On a la relation

$$\text{R} = x - \text{D.}$$

D représentant la chaleur dégagée par la décomposition de 4 équivalents d'acide hypochloreux.

x exprimant d'ailleurs la chaleur dégagée par la transformation de 1 équivalent d'acide hyposulfureux en 2 équivalents d'acide sulfurique.

En effectuant le calcul on trouve :

$$x = 93953 \text{ unités de chaleur.}$$

qui représentent la chaleur dégagée par la transformation d'un équivalent d'acide hyposulfureux en deux équivalents d'acide sulfurique.

En retranchant ce nombre du double équivalent calorifique de l'acide sulfurique 134420, on obtient :

$$40467 \text{ unités de chaleur}$$

qui représentent l'effet calorifique dû à la combinaison de 2 équivalents de soufre natif avec deux équivalents d'oxygène pour donner naissance à un équivalent d'acide hyposulfureux dissous. Un demi-équivalent ou (S + O) donnerait

$$20233 \text{ unités de chaleur dégagée.}$$

Si l'on envisage  $S^2O^2$  comme

$$= S + SO^2,$$

et si l'on retranche de 93953, chaleur dégagée par la suroxydation de  $S^2O^2$ , 27839, nombre qui correspond à la transformation de  $SO^2$  en  $SO^3$ ; la différence

$$66114 \text{ unités}$$

exprime la quantité de chaleur que dégagerait pour sa part le second équivalent de soufre contenu dans  $S^2O^2$  en se changeant en acide sulfurique.

On se rappelle que la réaction qui dédouble l'acide hyposulfureux en acide sulfureux et en *soufre huileux* donne lieu à une *absorption* de 1097 unités par équivalent de soufre isolé, soit

$$- 1097 \text{ unités de chaleur.}$$

Lorsque le soufre se précipite à l'état *pulvérulent*, la réaction donne lieu à

$$+ 2707 \text{ unités de chaleur.}$$

Si donc l'on veut déduire des expériences relatives à l'oxydation de l'acide hyposulfureux le nombre qui s'appliquerait à l'équivalent calorifique de l'acide sulfurique formé par le soufre huileux ou par le soufre pulvérulent des hyposulfites, il faut au nombre fictif 66114, appliqué au soufre (et qui résulte du calcul effectué un peu plus haut), ajouter 1097 ou bien en retrancher 2707. On aura ainsi :

$66114 + 1097 = 67211$  unités, chaleur de formation de l'acide sulfurique dissous, en partant du *soufre huileux* des hyposulfites (1).

$66114 - 2707 = 63407$  unités, chaleur de formation de l'acide sulfurique dissous en partant du *soufre pulvérulent* des hyposulfites.

Le résultat 63407 unités pour l'équivalent calorifique de l'acide sulfurique en partant du soufre pulvérulent des hyposulfites présente de l'intérêt; car d'après MM. Fordos et Gélis ce soufre, de même que celui des chlorures de soufre, possède, ainsi que le soufre de M. Ch. Deville, la propriété d'être insoluble dans le sulfure de carbone.

Or le soufre de M. Deville, provenant de la fleur de soufre épuisée par le sulfure de carbone, a dégagé

64110 unités de chaleur.

Il y a donc évidemment une grande analogie sinon identité de constitution moléculaire entre ces deux variétés de soufre.

En résumé voici les résultats qui s'appliquent à l'oxydation du soufre.

---

(1) Il est assurément assez singulier de voir le soufre huileux dégager par sa combustion 67211 unités de chaleur, c'est-à-dire un nombre identique avec celui qui résulte de la transformation du soufre natif en acide sulfurique déduit des deux combustions successives,  $S + O^2, SO^2 + O$ .

Cette coïncidence fortuite est une circonstance de plus pour admettre que le soufre huileux devait contenir du soufre pulvérulent. Le nombre 67211 est certainement un minimum.

SOUFRE.	UN ÉQUIVALENT pour se transformer en SO <sub>2</sub> dissous dégage.	OBSERVATIONS.
Soufre natif. . . . .	67212 unités.	Nombre déduit de S+O <sup>2</sup> et de SO <sup>2</sup> dissous oxydé par le chlore.
Soufre insoluble dans le sulfure de carbone.	64110	Combustion directe par ClO.
Soufre pulvérulent des hyposulfites. . . . .	63407	Nombre déduit de la combustion de S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> par ClO et de la réaction des acides sur S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> , NaO, 5HO.
Soufre huileux des hyposulfites. . . . .	67211	Id. id. id.

Voici maintenant le tableau des chaleurs dégagées par la combinaison de 1 équivalent de soufre ou 16 grammes avec 1, 2 et 3 équivalents d'oxygène (la combinaison demeurant dissoute) :

ACIDE OXYGÉNÉ du soufre.	NOMBRE D'UNITÉS de chaleur dégagées par la combinaison contenant 1 équiv. de soufre.	OBSERVATIONS.
S+O. . . . .	20233	Nombre déduit de la combustion de S <sup>2</sup> O <sup>2</sup> par ClO $= \frac{40467}{2}$
S+O <sup>2</sup> . . . . .	39373	Expérience directe (Favre et Silber.) Combustions successives du S natif. Combustion directe du soufre insoluble dans CS <sup>2</sup> par ClO.
S+O <sup>3</sup> . . . . .	67212	
Id. . . . .	64110	

Ainsi les quantités de chaleur dégagées pour former successivement S + O, S + O<sup>2</sup>, S + O<sup>3</sup> (le composé demeurant dissous) sont entre elles :

$$:: 1 : 1,95 : 3,32$$

lorsqu'on fait intervenir le soufre natif.

On voit que ces nombres sont entre eux à peu près comme les équivalents d'oxygène, contenus respectivement dans les 3 acides, c'est-à-dire :: 1 : 2 : 3.

Si l'on prend pour unité la chaleur dégagée par la formation de SO<sup>2</sup> dissous, celle qui correspond à la formation de l'acide

sulfurique sera 1,71 en partant toujours du soufre natif.

Si l'on désigne par E et E' les équivalents calorifiques de SO<sup>2</sup> et SO<sup>3</sup>, on aura :

$$E : E' :: 1 : 1,71.$$

COMPOSES OXYGÈNES DU SÉLÉNIUM.

*Acide sélénique.* — 1 gr. de sélénium traité par l'acide hypochloreux dissous dégage en passant à l'état d'acide sélénique

I.	1470,4
II.	1453,2

Moyenne. . . 1461,8 unités de chaleur.

1 équivalent de sélénium donnerait

58470 unités de chaleur.

La réaction se formule ainsi :



Dans l'équation

$$R = x - D.$$

D = — 22110 trois fois l'équivalent calorifique de l'acide hypochloreux, d'où

$$x = 58470 - 22110 = 36360.$$

L'équivalent calorifique de l'acide sélénique est donc représenté par

36360 unités de chaleur.

*Acide sélénieux.* — 1 gr. d'acide sélénieux dissous traité par l'acide hypochloreux dégage, en se transformant en acide sélénique,

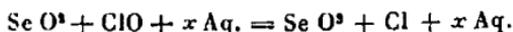
I	372,9
II.	366,7

Moyenne. . . 369,8 unités de chaleur.

Donc 1 équivalent d'acide sélénieux ou 55<sup>gr.</sup>,5 dégage

20524 unités de chaleur.

La réaction se formule ainsi :



Dans l'équation

$$R = x - D,$$

$$D = - 7370 \text{ équivalent calorifique de ClO dissous,}$$

d'où

$$x = 20524 - 7370 = 13154 \text{ unités de chaleur}$$

qui expriment la chaleur dégagée par la suroxydation de l'acide sélénieux.

En retranchant cette dernière quantité 13154 de 36360, équivalent calorifique de l'acide sélénique, on a

$$23206 \text{ unités de chaleur dégagée}$$

pour exprimer l'équivalent calorifique de l'acide sélénieux dissous.

Ces résultats présentent, ce me semble, de l'intérêt. En effet la quantité de chaleur dégagée par le sélénium en s'oxydant est beaucoup moindre que celle qui accompagne la formation des composés oxygénés correspondants du soufre, ce qui est en rapport avec l'affinité moindre du sélénium pour l'oxygène. On sait en effet que l'acide sélénieux cède facilement son oxygène à l'acide sulfureux, en abandonnant son sélénium.

Le rapport entre les équivalents calorifiques de l'acide sélénieux et de l'acide sélénique diffère peu du rapport trouvé pour les équivalents calorifiques de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

En effet :

	Équiv. calor.	rapports.		Équiv. calor.	rapports.
SO <sup>2</sup>	dissous 39374. . . .	1 . . .	SeO <sup>2</sup> dissous	23206. . . .	1
SO <sup>3</sup> (S natif)	id. 67212. . . .	1,71 . . .	SeO <sup>3</sup> id.	36360. . . .	1,56
SO <sup>3</sup> (S ins. dans CS <sup>2</sup> )	id. 64110. . . .	1,63 . . .			

#### COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

*Combustion de l'acide oxalique par l'acide hypochloreux.* — J'ai songé à utiliser l'action énergique oxydante que l'acide hypochloreux exerce à la température ordinaire; pour déterminer la chaleur qui résulte de la transformation de l'acide oxalique en acide carbonique. En considérant l'acide oxalique comme un terme intermédiaire entre l'oxyde de carbone et

l'acide carbonique, il pouvait y avoir intérêt à connaître l'équivalent calorifique du composé  $\text{CO}_2$  ou  $\text{C}^2\text{O}^3$  pour comparer le résultat aux équivalents calorifiques de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique.

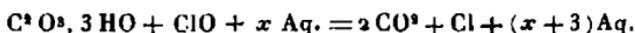
1 gramme d'acide oxalique en dissolution traité par l'acide hypochloreux dissous, dégage

I.	596,24
II.	594,56
Moyenne. . .	595,40 unités.

En conséquence 1 équivalent de ce corps ou 63 grammes aurait dégagé

37510 unités de chaleur

Ce nombre exprime la chaleur dégagée par la suroxydation de l'acide oxalique en dissolution, sous l'influence de l'acide hypochloreux, dans la réaction qui se formule ainsi :



Dans l'équation

$$R = x - D$$

on a

$D = 7370$  équivalent calorifique de l'acide hypochloreux,  
d'où

$$x = 37510 - 7370 = 30140 \text{ unités de chaleur}$$

qui expriment l'effet calorifique produit par la transformation de 1 équivalent d'acide oxalique en acide carbonique.

Le nombre 30140 retranché de 96960, double de l'équivalent calorifique de l'acide carbonique, donne

66820 unités de chaleur *dégagée*

qui expriment l'équivalent calorifique de l'acide oxalique dissous.

En faisant abstraction de l'eau de l'acide oxalique et en envisageant cet acide comme de l'acide *carboneux* (ce que je suis loin d'admettre) on aurait pour la série d'oxydation du carbone les nombres calorifiques suivants :

		Unités de chaleur.	Rapports.
Chaleur dégagée par un équivalent de carbone avec . . .	$\left\{ \begin{array}{l} \text{O pour former CO} \\ \text{O}^{\frac{1}{2}} \text{ id. CO}^{\frac{1}{2}} \\ \text{O}^{\frac{3}{2}} \text{ id. CO}^{\frac{3}{2}} \end{array} \right.$	14838 (1)	1,00
		33410	2,25
		48480 (2)	3,27

*Résumé et conclusions.*

J'ai résumé dans un tableau que l'on trouvera plus bas les nombres calorifiques obtenus pour les diverses combinaisons que j'ai étudiées. J'ai fait figurer sur ce tableau, en regard des nombres consignés dans ce mémoire, un petit nombre de résultats obtenus par d'autres physiciens dans ces derniers temps.

Un coup d'œil jeté sur ce tableau permettra de vérifier la plupart des conséquences que je crois pouvoir tirer de mes expériences.

Je ferai remarquer d'abord que la combinaison de deux métalloïdes en une ou en plusieurs proportions met en jeu une certaine quantité de chaleur, qui le plus ordinairement est représentée par une élévation de température.

Les composés du chlore et de l'oxygène sont au nombre de ceux qui font exception à la règle la plus ordinaire : leur formation donne lieu à une *absorption* de chaleur notable. On peut remarquer que les corps qui présentent cette exception *ne sont pas susceptibles de s'unir directement*. Il est permis de croire que si l'on pouvait obtenir l'un des éléments à l'état qui constitue son aptitude à la combinaison, l'union des deux éléments aurait lieu avec dégagement de chaleur, et par suite que la séparation de ces mêmes éléments serait accompagnée d'une absorption de chaleur. Si en réalité la ségrégation chimique est accompagnée de production de chaleur, il faut sans doute l'attribuer à la constitution des éléments à un état moléculaire tout différent de celui qui constitue l'aptitude à la combinaison. Telle pourrait être, par ex. la transformation de l'oxygène en *ozone* ou *oxygène électrisé*. Ainsi l'oxygène sortant de certaines combinaisons, pourrait dégager,

(1) Ce nombre résulte d'expériences antérieurement publiées par M. Silbermann et par moi. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIV, p. 405 à 408).

(2) Favre et Silbermann, *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXIV, p. 413.

en se modifiant, une quantité de chaleur qui dépasserait celle qui serait absorbée par la ségrégation chimique.

Le dégagement de chaleur qui accompagne la décomposition des acides oxygénés du chlore rend compte de la violence des explosions qui accompagne cette ségrégation chimique. En effet la décomposition s'opère à une température peu élevée et engendre des gaz dont le volume ne différerait pas assez du volume primitif pour rendre compte de la force expansive observée, si cette force expansive n'était pas accrue considérablement par l'élévation de température, naissant de la décomposition elle-même.

J'ai fait voir que ces phénomènes doivent avoir une influence sur les propriétés que possèdent les poudres au chlorate; car la température élevée qui se produit lors de la déflagration de ces poudres, a un rapport nécessaire avec la rapidité de leur déflagration et leurs propriétés Brisantes. Je rappellerai que les éléments déterminés dans ce travail, joints à ceux qui ont déjà été donnés par M. Silbermann et par moi, permettent de calculer la quantité de chaleur développée par un poids connu de diverses poudres, lorsqu'on peut connaître la nature chimique et la proportion des produits de la combustion.

Il est très-probable que l'étude des phénomènes calorifiques qui accompagnent la décomposition des fulminates donnera lieu à la constatation de phénomènes du même genre que ceux qui appartiennent aux chlorates, c'est-à-dire à un dégagement considérable de chaleur.

Je rappellerai qu'il résulte encore d'expériences rapportées dans ce mémoire, que le bioxyde d'azote, en se transformant en acide azoteux, donne lieu à une *absorption* de chaleur. Nous avons déjà prouvé, M. Silbermann et moi, que l'azote et l'oxygène en se réunissant pour donner naissance à du protoxyde d'azote, *absorbent* de la chaleur.

Il ne sera pas sans intérêt de remarquer que le bioxyde d'azote est un composé d'une stabilité comparable à celle de l'acide hypoazotique et assimilable comme lui par beaucoup de réactions à un radical élémentaire. Le protoxyde d'azote et l'acide azoteux, au contraire, sont des corps peu stables et ne fonctionnent jamais à la manière des radicaux. Il y aurait donc analogie entre le bioxyde d'azote et l'azote lui-même au point de vue des effets

calorifiques observés, lorsqu'ils passent l'un et l'autre au degré subséquent d'oxydation.

### *Conclusions.*

I. En général les quantités de chaleur dégagées par les composés successifs résultant de l'union de l'oxygène avec un métalloïde, vont en augmentant à mesure que l'oxydation s'élève; c'est ce qui a lieu pour les composés oxygénés du phosphore, de l'arsenic, du soufre et du sélénium.

II. Les composés de l'azote et de l'oxygène ne présentent pas les mêmes phénomènes; ils peuvent donner lieu alternativement à une *absorption* ou à un *dégagement* de chaleur, au fur et à mesure que l'oxydation s'élève.

III. Sans vouloir encore formuler d'une manière absolue une loi relative aux chaleurs dégagées par les combinaisons des divers métalloïdes avec l'oxygène, je ferai remarquer cependant que, d'après les expériences faites jusqu'à présent, les chaleurs dégagées par l'équivalent d'un même métalloïde, dans ses combinaisons en proportions multiples avec l'oxygène, sont sensiblement dans le rapport direct du nombre d'équivalents d'oxygène contenus dans les composés successifs.

IV. Un rapport analogue ne se manifeste plus, lorsqu'on compare les équivalents calorifiques des composés chlorurés d'un même métalloïde avec le nombre des équivalents de chlore contenus dans les composés. L'observation n'a encore porté au surplus que sur les chlorures de phosphore.

V. Tandis que l'équivalent calorifique d'un chlorure métallique est toujours notablement supérieur à l'équivalent calorifique de l'oxyde correspondant (1), on observe un phénomène inverse, lorsqu'il s'agit des combinaisons des métalloïdes; ainsi les équivalents calorifiques des chlorures de phosphore et du chlorure d'arsenic, sont inférieurs aux équivalents calorifiques des composés oxygénés correspondants.

VI. La chaleur dégagée par la formation des acides phosphoreux et phosphorique est environ double de celle qui accompagne la formation des acides arsénieux et arsénique. Il en est de même pour les composés acides du soufre comparés à ceux

---

(1) Favre et Silbermann, *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVII, p. 444 et 450.

du sélénium. Toutes les propriétés de l'arsenic révèlent une affinité pour l'oxygène, moindre que celle du phosphore; il en est de même pour le sélénium comparé au soufre.

VII. Au point de vue des équivalents calorifiques, il n'y a pas similitude entre la comparaison de l'acide phosphoreux avec le protochlorure de phosphore et celle de l'acide arsénieux avec le chlorure d'arsenic.

VIII. Les expériences consignées dans ce mémoire fournissent des nombres thermiques différents, soit pour le phosphore, soit pour le soufre, suivant l'état que présente l'un ou l'autre de ces métalloïdes.

En effet la chaleur de combustion du phosphore *rouge* est notablement moindre que celle du phosphore *ordinaire*. En effet, l'équivalent calorifique de l'acide phosphorique dissous est

181230 unités, en partant du phosphore <i>rouge</i>	
209476 id.	id. <i>ordinaire</i>

Ainsi le phosphore rouge, loin d'être comparable au soufre mou, dont la production est accompagnée d'une absorption de chaleur, serait au contraire comparable au soufre ordinaire.

En se changeant en phosphore rouge, le phosphore ordinaire doit donc dégager une quantité de chaleur considérable et qui serait, suivant toute probabilité, de 911 unités par gramme de phosphore ou de 28246 pour un équivalent.

IX. Le soufre insoluble dans le sulfure de carbone, présente un état remarquable pour lequel sa chaleur de combustion diffère notablement de celle du soufre natif. Il résulterait de ces expériences que le soufre ordinaire, en se changeant en soufre insoluble, devrait dégager 194 unités par gramme, ou 3102 pour un équivalent.

Le soufre insoluble dans le sulfure de carbone, serait au soufre ordinaire, au point de vue des effets thermiques, ce que le phosphore rouge est au phosphore ordinaire.

X. La modification particulière du soufre qui peut se conserver longtemps à l'état *huileux* à la température ordinaire, lorsque ce soufre provient de la décomposition d'un hyposulfite alcalin par un acide, entraîne une absorption de chaleur assez considérable; cette chaleur redevient libre, lorsque le soufre reprend l'état pulvérulent. L'effet thermique qui accompagne cette modification doit être supérieur à 194 unités par gramme.

*Équivalents calorifiques des composés des métalloïdes.*

UNITÉS DE CHALEUR dégagées ou absorbées par la formation de l'équivalent du composé (H = 1sr.)				
	Abria.	Andrews.	Despretz.	Favre.
Acide hypochloreux en dissolution. . . . .				—7370
Acide chlorique en dissolution. . . . .				-65234
Acide phosphorique en dissolution par Ph. rouge. . . . .				181230
Acide phosphorique en dissolution par Ph. ordinaire. . . . .				209476
Ac. phosphorique anhydre par Ph. ord.	181408	183904		190490
Acide phosphoreux en dissolution par Ph. ordinaire. . . . .				140394
Acide phosphoreux dissous, devenant acide phosphorique dissous. . . . .				69082
Acide hypophosphoreux dissous par Ph. ordinaire. . . . .				48302
Id. devenant ac. phosphorique dissous.				161174
Protochlorure de phosphore par Ph. ordinaire. . . . .				94804
Perchlorure de phosphore par Ph. or- dinaire. . . . .	102368	109504		100373
Acide arsénieux opaque en dissolution.				71890
Id. opaque et solide. . . . .				75363
Id. vitreux et solide. . . . .				76694
Acide arsénique en dissolution. . . . .				110787
Ac. arsénieux opaque dissous, devenant acide arsénique dissous. . . . .				38097
Chlorure d'arsenic AsCl <sub>3</sub> . . . . .		74550		71883
Protoxyde d'azote. . . . .				—8724*
Transformation du bioxyde d'azote en acide azotique étendu. . . . .				20855
Transformation du bioxyde d'azote en acide azoteux étendu. . . . .				—6614
Transformation de l'acide azoteux en acide azotique. . . . .				27269
Acide hyposulfureux étendu. . . . .				40467
Décomposition de l'acide hyposulfu- reux dissous en SO <sub>2</sub> + S huileux. . . . .				—1097
Id. SO <sub>2</sub> + S pulvérulent. . . . .				2707
Acide sulfureux en dissolution. . . . .				39373*
Id. anhydre. . . . .		36912		35550*
		Densité de soufre.		
Passage de l'acide sulfureux dissous à l'état d'acide sulfurique dissous. . . . .				27839
Acide sulfurique en dissolution				
par soufre natif. . . . .				67212
Id. par S insoluble dans CS <sub>2</sub> . . . . .				64110
Id. par S huileux. . . . .				67211
Id. par S pulvérul. des hyposulfit.				63407
Acide sélénieux en dissolution. . . . .				23206
Acide sélénieux dissous devenant acide sélénique dissous. . . . .				13154
Acide sélénique en dissolution. . . . .				36360
Oxyde de carbone. . . . .				14838*
Transformation de l'oxyde de carbone en acide carbonique. . . . .				33642*
Acide carbonique. . . . .		46068	47478	48480*
Transformation de l'acide oxalique (carboné?) en acide carbonique (CO 3/2 + O 1/2). . . . .				15070
Acide oxalique en dissolution (CO 3/2).				33410

N. B. Les nombres affectés d'un astérisque se rapportent à des expériences faites en commun avec M. Silbermann, dans un travail antérieur.

Dans une seconde partie, je me propose d'ajouter quelques termes à la série des combinaisons des métalloïdes que j'ai déjà étudiées, et d'aborder ensuite les phénomènes thermiques que présentent les divers degrés d'oxydation, de chloruration, etc., des métaux proprement dits (1).

*Vu et approuvé,*

Le 31 octobre 1853,

POUR LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

DUMAS.

*Permis d'imprimer,*

Le 31 octobre 1853,

PAR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,

CAYX.

---

(1) D'après une communication qui m'a été faite par M. Despretz, ce savant aurait déjà constaté que la chaleur dégagée par l'oxydation de l'étain, à divers degrés, était proportionnelle à la quantité d'oxygène qui entrait en combinaison, ce qui se trouve d'ailleurs d'accord avec les expériences de Dulong.

# THÈSE DE PHYSIQUE.

---

## RECHERCHES THERMIQUES

SUR

## LES COURANTS HYDRO-ÉLECTRIQUES.

---

### PREMIÈRE PARTIE.

*Sur les effets calorifiques développés dans le circuit voltaïque dans leurs rapports avec l'action chimique qui donne naissance au courant et avec les décompositions électrochimiques que le courant peut provoquer.*

---

*Exposé historique.* — La quantité de chaleur dégagée dans le circuit voltaïque pendant le passage de l'électricité dépend de la conductibilité, et les lois de ce dégagement de chaleur ont été étudiées par plusieurs physiciens.

Les recherches de Peltier (1) lui ont permis de signaler quelques phénomènes pleins d'intérêt ; mais sa méthode expérimentale, fondée sur l'emploi de la *pince thermo-électrique*, ne pouvait pas lui donner des résultats suffisamment

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2<sup>e</sup> série, tome LVI, page 371.

précis. Aussi les lois qu'il a formulées relativement à l'élévation de température produite par des courants d'intensités diverses à travers des fils de diamètres différents, ont-elles été reconnues inexactes.

M. Joule, à la suite d'expériences faites dans de meilleures conditions, bien qu'ayant négligé quelques précautions qui lui paraissaient inutiles, est arrivé à la conclusion suivante (1) :

*Lorsqu'un courant d'électricité voltaïque est propagé le long d'un conducteur métallique, le calorique dégagé dans un temps donné est proportionnel au produit de la résistance du conducteur par le carré de l'intensité électrique.*

A la suite d'une autre série d'expériences sur la chaleur dégagée pendant l'électrolyse, il arrive aux conclusions suivantes :

*La chaleur développée dans un temps donné dans chaque couple, par l'action voltaïque seule, est proportionnelle au produit de la résistance à la conductibilité de ce couple, par le carré de l'intensité du courant électrique.*

Et enfin, comme conclusion générale de ces deux ordres de résultats, il établit que :

*La chaleur qui est dégagée par l'action propre d'un courant galvanique quelconque est proportionnelle au produit du carré de l'intensité de ce courant, par la résistance à la conductibilité qu'il éprouve.*

Il fait remarquer comme conséquences que :

1°. *Les électrodes d'un couple voltaïque d'intensité donnée étant mis en communication par un corps simplement conducteur quelconque, la chaleur voltaïque dégagée par le circuit entier (toujours en supposant qu'aucune action locale n'ait lieu dans le couple) sera, quelle que soit la résistance à la conductibilité, proportionnelle au nombre*

(1) *Archives de l'Électricité*, par M. de la Rive; tome II, page 54.

*d'atomes d'eau ou de zinc employés à produire le courant.*

2°. *La chaleur voltaïque totale qui est produite par un couple donné, est en raison directe de son intensité et du nombre des atomes qui y sont électrolysés.*

3°. *Lorsque le courant produit par la pile voltaïque, soit simple, soit composée, passe au travers d'une substance quelconque, qu'elle soit ou non un électrolyte, la chaleur voltaïque qui est développée dans un temps donné est proportionnelle au nombre des atomes qui sont électrolysés dans chaque auge du circuit, multiplié par l'intensité virtuelle de la pile.*

Dans un travail postérieur (1), le même physicien s'efforce de démontrer que la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques, *sans électricité transmise*, est la même que celle qui est inséparable de ces mêmes réactions engendrées avec production de courant, et qui peut être calculée d'après les lois énoncées ci-dessus. La chaleur dégagée pourrait donc être considérée comme due, dans les deux cas, à la résistance à la conductibilité électrique.

Pour arriver à cette démonstration, M. Joule a exécuté une série d'expériences dans le but d'établir les rapports qui existent entre les affinités de l'oxygène pour les autres corps. Il cherche la mesure de ces affinités dans l'action du courant électrique, en tenant compte des modifications apportées dans son intensité par l'état physique des éléments des combinaisons qui s'effectuent dans la pile. Il arrive ainsi à conclure que, pour le zinc, le fer, le potassium et l'hydrogène, les affinités pour l'oxygène sont dans les rapports suivants :

$$(1) \quad 1,32 : 1,18 : 2,05 : 1.$$

Or, le même physicien a établi que les quantités de chaleur dégagées par la combustion des équivalents des corps

---

(1) *Archives de l'Électricité*, par M. de la Rive; tome II, page 80.

doivent, d'après la théorie de la résistance à la conductibilité électrique, être également proportionnelles aux affinités pour l'oxygène gazeux. Il pouvait, d'ailleurs, calculer, d'après la même théorie, la chaleur due à l'oxydation du zinc, en mesurant la quantité de chaleur produite par le mouvement d'un courant donné le long d'un fil de résistance connue, le courant étant produit par un couple de zinc amalgamé et d'argent platiné. Ayant déterminé ainsi que  $32^{\text{grains}},3$  de zinc ou un équivalent élèvent la température de 1 livre d'eau de  $13^{\circ},83$  F., il en conclut que les élévations de température pour le zinc, le fer, le potassium et l'hydrogène doivent être respectivement :

$$(II) \quad 13^{\circ},83 - 12^{\circ},36 - 21^{\circ},17 - 10^{\circ},47.$$

En opérant les combustions directes de ces corps par la voie sèche, M. Joule obtient les résultats suivants, rapportés aux mêmes poids que ci-dessus :

$$(III) \quad 10^{\circ},80 - 9^{\circ},48 - 17^{\circ},60 - 8^{\circ},36.$$

Ces nombres sont dans les rapports

$$(IV) \quad 1,29 : 1,13 : 2,105 : 1.$$

Ces rapports (IV) diffèrent peu de ceux qui sont donnés plus haut (I), et permettent de conclure, avec M. Joule, que *les quantités de chaleur dégagées par la combustion des équivalents des corps sont proportionnelles à leurs affinités pour l'oxygène.*

Il n'en est plus de même si l'on veut comparer les quantités absolues de chaleur dégagée (II) et (III). Malgré les différences entre les nombres calculés d'après sa théorie et les nombres obtenus par les combustions directes, qui sont d'un quart environ, M. Joule n'hésite pas à admettre que la chaleur dégagée par les combinaisons chimiques, *sans électricité transmise*, a pour origine la résistance à la con-

ductibilité électrique. Il attribue le désaccord entre ses expériences et sa théorie à la méthode qu'il a employée pour opérer les combustions directes. Sans doute sa méthode laisse beaucoup à désirer ; néanmoins ses nombres se trouvent fortuitement à peu près d'accord avec ceux que nous avons obtenus, M. Silbermann et moi, par une méthode tout à fait différente et qui, nous le croyons, mérite confiance. Voici ces nombres :

	Joule.	Favre et Silbermann.
Zn + O. . . . .	42120 unités.	42451 unités.
Fe + O. . . . .	36898    »	37828    »
H + O. . . . .	32508    »	34462    »
K + O. . . . .	66543    »	

C'est donc ailleurs qu'il faut chercher la cause de ce désaccord avec la théorie, désaccord qui ne devrait pas exister si les expériences de M. Joule étaient irréprochables. Je prouverai, en effet, dans le courant de ce travail, que ce physicien avait raison de dire que, sur le trajet d'un courant, la chaleur qui devient sensible par l'effet d'une résistance à vaincre ou qui est absorbée par les éléments qui se séparent dans le voltamètre, n'est pas *engendrée*, mais simplement *déplacée*.

M. Edmond Becquerel, à la suite d'expériences faites en s'entourant de plus de précautions, arrive, comme M. Joule, à conclure que la chaleur dégagée par le passage du courant dans les conducteurs métalliques est proportionnelle au produit du carré de l'intensité du courant, par la résistance du conducteur (1).

Les expériences de M. Botto (2) n'ont fait que confirmer la loi établie par ces physiciens.

M. Faraday a montré qu'une partie de l'intensité du courant de la pile était employée à vaincre la résistance à

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome IX, page 21.

(2) *Archives de l'Électricité*, tome V, page 353.

l'électrolyse, et M. Joule a tenu compte de cet élément dans les recherches que je viens d'analyser succinctement. M. Edmond Becquerel fit, de plus, la part calorifique de cette résistance, en montrant que lorsqu'on introduit dans un circuit un voltamètre de résistance égale à celle d'un fil de platine, la chaleur dégagée est égale dans les deux cas, à la condition de tenir compte de la chaleur absorbée par la décomposition de l'eau. Les expériences que nous avons publiées, M. Silbermann et moi (1), conduisent au même résultat.

M. de la Rive, à qui la science de l'électricité est redevable de travaux si nombreux et d'un si grand intérêt, a cherché les rapports qui peuvent exister entre la chaleur développée par une résistance quelconque dans le circuit, et la chaleur qui se développe dans le liquide du couple (2).

Après avoir fait connaître sa manière d'opérer et les résultats qu'il a obtenus, ce physicien pose les conclusions suivantes :

*Quand on se sert d'un seul couple dont le courant continu traverse des fils métalliques plus ou moins fins, la somme des quantités de chaleur développées dans le fil et dans le liquide du couple est constante pour une même quantité d'électricité : seulement, suivant la grosseur du fil, c'est tantôt l'une, tantôt l'autre de ces deux quantités qui est la plus considérable; et ce qui semble toujours déterminer le degré de réchauffement des différentes parties d'un circuit voltaïque, c'est la résistance qu'elles présentent.*

Les expériences que j'ai faites m'ont prouvé la justesse de ces conclusions; mais les résultats du savant physicien de Genève n'entraînent pas l'identité absolue qui existe

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, tome XXXVII, page 505 (1853).

(2) *Archives de l'Électricité*, tome III, page 178.

entre la quantité de chaleur dégagée par l'ensemble du circuit et celle qui est due à la seule action chimique sans électricité transmise, identité qui ressort nettement des résultats que j'ai obtenus, ainsi qu'on le verra plus bas.

De son côté, M. Matteucci (1) avait cherché à déterminer, par des expériences dont le principe me paraît contestable, une relation entre les quantités d'action chimique, de chaleur et de lumière qui peuvent être engendrées par l'action de la pile. Ce savant arrivait à cette conclusion, que la quantité de chaleur dégagée par l'oxydation du zinc par exemple, *sans électricité transmise*, était inférieure à celle qui était due à l'effet chimique combiné avec la production du courant électrique. Les effets de chaleur d'électricité *et même de lumière* (2) pourraient être, suivant M. Matteucci, des quantités indépendantes les unes des autres.

Il existe une telle liaison entre les phénomènes de décompositions chimiques provoquées par un courant et les effets calorifiques naissant des actions chimiques qui engendrent ce courant, que je ne crois pas pouvoir me dispenser de résumer le plus succinctement possible les idées théoriques qui ont cours sur ce point de la science. Ces préliminaires seront nécessaires pour pouvoir discuter plus bas, ainsi que je me propose de le faire, les conditions de décompositions électrochimiques possibles, en partant uniquement de la considération des équivalents calorifiques.

Parmi les principes formulés à la suite de travaux importants sur les actions décomposantes des courants, je me bornerai à citer les conclusions auxquelles sont arrivés deux

(1) *Archives des Sciences physiques et naturelles de la Bibliothèque universelle de Genève*, tome IV, page 375 (1847).

(2) D'après des expériences et des considérations déduites des phénomènes lumineux dus au passage de l'électricité dans les circuits, et qu'il me paraît inutile de rapporter ici.

physiciens qui font autorité. Je veux parler de M. Faraday et de M. de la Rive.

M. Faraday (1) a étudié les actions décomposantes que peut exercer un simple élément voltaïque. Je crois devoir citer textuellement le passage du Mémoire de ce savant illustre qui a trait à la question, parce qu'il me semble résumer les vues de cet esprit si pénétrant, vues que mes expériences viennent justifier :

*La difficulté d'opérer des décompositions chimiques n'est que relative; elle dépend du degré plus ou moins grand d'affinité chimique qui développe le courant, par rapport à celle que ce courant est appelé à détruire : il faut que la somme des premières forces soit supérieure à la somme des secondes pour que la décomposition ait lieu.*

*C'est en variant les liquides et les métaux qui doivent, avec la lame de platine, former le couple voltaïque, qu'on peut développer une succession de courants électriques susceptibles de produire des effets chimiques d'intensités diverses et construire une Table dans laquelle, à côté de chaque substance à décomposer, on indique la nature de l'action chimique capable d'opérer la décomposition.*

*L'électricité de la pile voltaïque est entièrement due à l'action chimique. Elle dépend, quant à son intensité, de l'intensité des affinités qui concourent à la produire, et pour sa quantité, de la quantité de matière qui a éprouvé une action chimique.*

*La production définie de l'électricité est, en outre, une des preuves les plus évidentes de son origine chimique. Ainsi tous les faits démontrent que le pouvoir appelé affinité chimique peut être transmis par l'intermédiaire du carbone et des métaux, que le courant électrique n'est qu'une forme particulière des forces chimiques, que son pouvoir est en rapport avec le degré des affinités qui l'ont*

(1) *Bibliothèque universelle de Genève*, tome I, page 265 (1835).

*produit, et qu'en d'autres termes, les forces qu'on nomme affinités chimiques et électricité ne sont qu'une seule et même chose.*

M. de la Rive (1), comme M. Faraday, a vainement essayé de décomposer l'eau contenue dans un voltamètre interposé dans un circuit lorsqu'il faisait agir un courant engendré par un seul couple voltaïque, zinc amalgamé et platine, plongé dans l'acide sulfurique étendu. Il admet que le courant partant du zinc se dirige, par le liquide, vers le platine du couple, où il dépose de l'hydrogène, pour retourner ensuite au zinc après avoir franchi le liquide interposé entre les deux électrodes de platine du voltamètre, et que ce courant éprouve une résistance qui se manifeste essentiellement dans les parties du circuit, où il doit passer du liquide dans le platine, et du platine dans le liquide.

C'est en envisageant la résistance comme produite surtout par l'hydrogène qui se dépose sur le platine, que M. de la Rive explique la décomposition de l'eau avec un seul couple de M. Grove, couple dans lequel on peut, d'ailleurs, remplacer l'acide azotique par le peroxyde de manganèse, ou, mieux encore, par le peroxyde de plomb. En effet, si l'hydrogène, en adhérant au platine, constitue essentiellement la résistance, il suffira d'annihiler ce gaz, par suite d'une réduction dont il sera l'agent, pour diminuer considérablement cette résistance.

De plus, M. de la Rive considère la nouvelle combinaison que contracte l'hydrogène comme donnant naissance à un second courant, dont les effets s'ajoutent à ceux du premier.

L'exposé succinct que je viens de faire des travaux de plusieurs physiciens me permettra de faire apprécier maintenant le point de vue qui m'a guidé dans ce travail, et le système d'expériences que j'ai exécutées pour arriver

(1) *Archives de l'Électricité*, tome III, page 159.

à une solution garantie, j'ose le croire, par la précision que l'état actuel de la science exige.

*But du travail.* — Je poserai en ces termes l'énoncé du problème que je me proposais de résoudre :

*La chaleur développée par la résistance au passage de l'électricité dans les conducteurs de la pile, est-elle ou non un simple emprunt fait à la chaleur totale qui correspond uniquement à l'action chimique qui engendre le courant ?*

La solution de cette question intéresse la théorie électro-chimique de la pile elle-même.

*Dispositions des appareils et exposé des expériences.*—

Pour résoudre la question, j'ai songé à employer un calorimètre à mercure semblable à celui qui nous a servi, à M. Silbermann et à moi, pour une série de recherches thermochimiques, et qui a été décrit (*Annales de Chimie et de Physique*, 3<sup>e</sup> série, t. XXXVI, p. 33). Ce calorimètre, construit sur une plus grande échelle que le premier, a un réservoir à mercure en fonte ; il présente deux mouffles voisines dont l'usage est utile pour diverses expériences, et notamment pour le genre de recherches dont il s'agit.

L'une des mouffles de ce calorimètre recevait un tube de verre contenant 50 centimètres cubes d'eau distillée aiguillée du vingtième de son volume d'acide sulfurique pur. On y plongeait un élément de pile construit *ad hoc* et formé de cuivre platiné et de zinc amalgamé (*voyez* la figure). En conséquence, l'élément zinc restait inattaqué tant que le circuit demeurait ouvert. Le couple voltaïque était fixé à un bouchon entrant à frottement dans le tube à liquide acidulé. Ce bouchon laissait passer les extrémités de chaque métal du couple ; il était également traversé par un tube abducteur en verre *d*, *fig. 1* et *2*, de manière à recueillir, sans perte aucune, la totalité du gaz, dont le dégagement commençait dès qu'on fermait le circuit. La chaleur versée dans le calorimètre pouvait être facilement indiquée en calories par l'instrument.

Préalablement, j'ai voulu connaître (pour la limite de sensibilité de mon instrument) la longueur et le diamètre d'un fil de cuivre tel, qu'en l'employant à fermer le circuit en dehors du calorimètre, il n'y eût pas d'effet calorifique appréciable développé par suite de la résistance à la conductibilité.

Pour cela, il m'a suffi d'employer un fil de cuivre de 2 millimètres de diamètre. La longueur du circuit extérieur n'excédait pas ordinairement 3 décimètres.

En effet, le calorimètre n'a pas indiqué de différences, soit que ce fil conjonctif fût plongé dans la seconde moufle de l'appareil, soit qu'il restât extérieur et entièrement indépendant du calorimètre. Ce résultat s'est constamment reproduit, même avec des longueurs plus considérables du même fil.

Dès lors, on pouvait rapprocher l'effet calorifique, observé dans ces conditions, de la quantité de chaleur qu'aurait dégagée, sans production de courant, le poids de zinc qui entrait en dissolution.

Pour étudier les variations dans les effets calorifiques naissant de l'interposition de fils résistants dans le circuit, on a eu recours à la disposition représentée par la *fig. 2*. Le tube A est celui qui reçoit le couple voltaïque; il est constamment plongé dans l'une des mouffles du calorimètre lorsqu'on ferme le circuit. La *fig. 1* représente la position du tube contenant la pile et plongeant dans le mercure de la moufle métallique M, laquelle baigne elle-même dans le mercure du réservoir calorimétrique.

Le tube de verre B, *fig. 2*, reçoit les fils métalliques *m, m'* qui plongent constamment dans 25 centimètres cubes d'eau pure. Pour fermer le circuit lorsqu'il y a, d'ailleurs, continuité métallique dans les fils du tube B, il suffit de plonger les deux extrémités *e, e'* courbées en crochets dans les deux godets métalliques *g, g'*, qui constituent les pôles du couple. Ces godets contiennent du mercure.

On remarquera que le fil de cuivre du tube B se compose de deux tiges verticales, qui forment également crochet à leur extrémité immergée. On peut interposer successivement des fils de platine tels que  $rr'$  de diamètres et de longueurs variables, pour faire naître des résistances variables elles-mêmes. Lorsque le fil de platine en expérience a une longueur relativement un peu grande, au lieu de le tendre entre les deux crochets, comme le représente la figure, on peut l'enrouler en spirale autour du tube de verre  $tt'$ , qui entoure le gros fil  $m$ .

Dans ce système, le dégagement de chaleur qui pourrait se produire lorsque le circuit est fermé, ne saurait provenir que de l'interposition du fil de platine  $rr$ , attendu que les fils de cuivre  $mm$ ,  $n'n'$ , ainsi que la partie extérieure du couple terminé par les deux godets  $g$  et  $g'$ , possèdent des sections qui rendent inappréciable à l'instrument la résistance à la conductibilité électrique.

Le tube à eau qui contient les fils conjonctifs pouvant être alternativement plongé dans l'une des mouffles calorimétriques, ou sorti et rendu indépendant du calorimètre, il s'ensuit qu'on pourra facilement déterminer : 1<sup>o</sup> la quantité de chaleur totale développée par la pile en activité; 2<sup>o</sup> la quantité de chaleur due à la résistance  $rr'$  du circuit. Dans le premier cas, il faudra que les tubes A et B plongent chacun dans une moufle. Dans le second cas, il faudra, toutes dispositions restant semblables d'ailleurs, que le tube B reste extérieur au calorimètre.

Pour rendre les expériences comparables, il fallait nécessairement les rapporter à une même unité d'action chimique, et, pour cela, recueillir et mesurer l'hydrogène dégagé pendant la durée de la détermination calorifique. C'est ce que j'ai constamment fait en observant toutes les précautions qu'exige l'évaluation exacte du volume d'un gaz. Les résultats ont été transformés en poids et tous rapportés à 1 gramme d'hydrogène dégagé et correspondant à 1 équivalent ou 33 grammes de zinc dissous.

J'ai réuni, dans les tableaux qui vont suivre, les résultats des expériences calorimétriques.

C désigne, en unités de chaleur, la chaleur accusée par le calorimètre et qui correspond à 1 gramme d'hydrogène dégagé, ou 33 grammes de zinc dissous.

R représente la résistance du circuit exprimée en unités de chaleur, lorsque le tube B est extérieur au calorimètre. Cette quantité représente toujours une différence entre deux valeurs de C correspondant à deux expériences, l'une faite avec le tube B plongé dans la moufle, l'autre avec le tube B au dehors.

Pour déterminer les nombres C et R, on a les éléments d'observation suivants :

V volume de l'hydrogène saturé d'humidité exprimé en centimètres cubes;

P pression atmosphérique observée;

T température de l'hydrogène mesuré;

F force élastique maximum de la vapeur aqueuse à la température T et donnée par les Tables;

$\pi$  poids du centimètre cube d'hydrogène sec à 0 degré et  $760^{\text{mm}} = 0^{\text{gr}},00008934$ ;

$\alpha$  coefficient de dilatation de l'air =  $0,00367$ ;

D durée de l'expérience en minutes;

M longueur parcourue par la colonne mercurielle, dans le tube calorimétrique, exprimée en millimètres, quantité qui doit être corrigée de l'influence apportée par les masses liquides qui baignent la pile et le circuit (1).

En posant

$$\frac{V(H - F)}{760 \times (1 + 0,00367 \times T)} \times 0^{\text{gr}},00008934 = \Pi,$$

---

(1) Le tube qui m'a servi pour évaluer la dilatation du mercure était le même que celui qui appartenait à l'ancien calorimètre décrit dans les An-

la valeur de C sera exprimée par

$$C = \frac{M}{\Pi \times 0^{\text{mm}},152}$$

Voici maintenant les résultats obtenus :

*Expériences faites avec un circuit métallique sans résistance, en réunissant simplement les deux godets g et g' par un gros fil de cuivre très-court.*

I.		II.			
$P = 757^{\text{mm}},5$ $T = 14^{\circ},5$ $V = 98^{\text{cc}},3$ $D = 1'55''$ $M = 21^{\text{mm}},7$	}	$C = 18163$	$P = 755^{\text{mm}},5$ $T = 15^{\circ}$ $V = 101^{\text{cc}}$ $D = 9'$ $M = 21^{\text{mm}},9$	}	$C = 18109$

Moyenne C = 18137 unités de chaleur.

*Expériences avec interposition dans le circuit d'un fil de platine de longueur variable et d'un diamètre de 0<sup>mm</sup>,265.*

	Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,025.		Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,05.		
Tube B dans le calor.	$P = 756^{\text{mm}},0$ $T = 15^{\circ}$ $V = 99^{\text{cc}},6$ $D = 6'15''$ $M = 21^{\text{mm}},8$	}	$P = 756^{\text{mm}},0$ $T = 15^{\circ}$ $V = 98^{\text{cc}},9$ $D = 8'55''$ $M = 21^{\text{mm}},8$	}	d'où $C = 18092$ et $C = 18247$
Tube B hors du calor.	$P = 756^{\text{mm}},0$ $T = 15^{\circ}$ $V = 99^{\text{cc}},5$ $D = 5'$ $M = 15^{\text{mm}},8$	}	$P = 756^{\text{mm}},0$ $T = 15^{\circ}$ $V = 99^{\text{cc}},0$ $D = 7'$ $M = 14^{\text{mm}},0$	}	d'où $C = 13127$ et $R = 4965$ et $C = 11690$ et $R = 6557$

*nales de Chimie et de Physique.* Ce tube était d'un calibre remarquablement uniforme. La valeur d'une unité de chaleur était de 0<sup>mm</sup>,152 pour le calorimètre à deux mouffes employé dans ces expériences.

		Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,10.		Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,20.	
Tube B dans le calor.	} C = 18185	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où
		T = 14° ,5		T = 14° ,5	
		V = 98 <sup>cc</sup> ,1		V = 100 <sup>cc</sup>	
		D = 12'10"		D = 20'25"	
		M = 21 <sup>mm</sup> ,7		M = 21 <sup>mm</sup> ,9	
Tube B hors du calor.	} C = 10439 et R = 7746	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où
		T = 14° ,5		T = 14° ,5	
		V = 100 <sup>cc</sup> ,1		V = 99 <sup>cc</sup> ,8	
		D = 10'30"		D = 18'30"	
		M = 12 <sup>mm</sup> ,7		M = 10 <sup>mm</sup> ,9	R = 9030

*Expériences avec interposition dans le circuit d'un fil de platine de longueur variable et d'un diamètre de 0<sup>mm</sup>,175.*

		Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,05.			
Tube B dans le calor.	} C = 18082	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où	P = 756 <sup>mm</sup> ,0	d'où
		T = 14° ,5		T = 15°	
		V = 101 <sup>cc</sup> ,1		V = 97 <sup>cc</sup> ,8	
		D = 13'30"		D = 16'10"	
		M = 22 <sup>mm</sup> ,2		M = 21 <sup>mm</sup> ,5	
Tube B hors du calor.	} C = 9955 et R = 8127	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où	P = 756 <sup>mm</sup> ,0	d'où
		T = 14° ,5		T = 15°	
		V = 98 <sup>cc</sup> ,6		V = 99 <sup>cc</sup> ,8	
		D = 11'40"		D = 14'	
		M = 11 <sup>mm</sup> ,9		M = 12 <sup>mm</sup> ,2	R = 8072

		Longueur du fil 0 <sup>m</sup> ,10.	
Tube B dans le calorimètre.	} C = 18066	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où
		T = 14° ,5	
		V = 99 <sup>cc</sup> ,8	
		D = 23'10"	
		M = 21 <sup>mm</sup> ,9	
Tube B hors du calorimètre.	} C = 8381 et R = 9685	P = 757 <sup>mm</sup> ,5	d'où
		T = 14° ,5	
		V = 98 <sup>cc</sup> ,2	
		D = 20'30"	
		M = 10 <sup>mm</sup> ,0	

Je ferai remarquer que le nombre 18137 représente la chaleur dégagée par la formation de 1 équivalent de sulfate de zinc ( $H = 1^{6r}$ ), avec transmission d'électricité à travers un fil métallique qui n'offrait aucune résistance au courant. Ce nombre s'accorde d'une manière satisfaisante avec 18444, trouvé pour la formation du sulfate de zinc, sans électricité transmise, d'après mes expériences avec M. Silbermann.

On arrive encore au même résultat en interposant dans le circuit un fil métallique qui s'échauffe, lorsque la chaleur totale du circuit est reçue par le calorimètre. C'est ce que prouvent les nombres :

18092  
 18247  
 18185  
 18022  
 18082  
 18173  
 18066

Moyenne . . . . 18124 unités de chaleur.

inscrits au tableau ci-dessus, et qui ont été obtenus dans diverses expériences, où l'on faisait varier la longueur et le diamètre du fil qui s'échauffait.

A mesure que l'on fait croître la résistance par l'interposition de fils plus longs, ou d'un moindre diamètre, la chaleur R développée sur ce trajet augmente de plus en plus, et la chaleur C qui reste confinée dans le couple devient d'autant plus faible. Les expériences rapportées ci-dessus prouvent que ces deux quantités sont complémentaires pour former constamment la même somme 18137.

Je ferai remarquer l'utilité de la précaution suivante : Il faut se garder d'expérimenter plusieurs fois de suite avec le même liquide baignant le couple voltaïque, si l'on veut obtenir le maximum de chaleur dépensée pour vaincre la

résistance du fil ; car la conductibilité du liquide diminue à mesure qu'il se charge de sulfate de zinc, et la réaction devient plus lente sans que la chaleur totale produite varie d'ailleurs. C'est ce qui ressort des expériences suivantes :

*Fil de platine interposé de 0<sup>mm</sup>,265 de diamètre et de 0<sup>m</sup>,05 de longueur.*

$$\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{dans} \\ \text{le calor.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P = 755^{\text{mm}},5 \\ T = 15^{\circ} \\ V = 99^{\text{cc}},5 \\ D = 9'10'' \\ M = 21^{\text{mm}},8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 18114 \end{array} \quad \begin{array}{l} P = 755^{\text{mm}},5 \\ T = 15^{\circ} \\ V = 98^{\text{cc}},1 \\ D = 10'30'' \\ M = 21^{\text{mm}},6 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{dans} \\ \text{le calor.} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 18214 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{dans} \\ \text{le calorimètre.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P = 755^{\text{mm}},5 \\ T = 15^{\circ} \\ V = 100^{\text{cc}},1 \\ D = 11'40'' \\ M = 21^{\text{mm}},8 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 18027 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{hors} \\ \text{du calor.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P = 761^{\text{mm}},5 \\ T = 14^{\circ} \\ V = 99^{\text{cc}},2 \\ D = 14'10'' \\ M = 17^{\text{mm}},25 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 14212 \\ \text{et} \\ R = 3925 \end{array} \quad \begin{array}{l} P = 761^{\text{mm}},5 \\ T = 14^{\circ} \\ V = 99^{\text{cc}},2 \\ D = 18' \\ M = 18^{\text{mm}},1 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{hors} \\ \text{du calor.} \end{array}} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 14913 \\ \text{et} \\ R = 3224 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Tube B} \\ \text{hors} \\ \text{du calorimètre.} \end{array} \left\{ \begin{array}{l} P = 761^{\text{mm}},5 \\ T = 14^{\circ} \\ V = 99^{\text{cc}},7 \\ D = 22' \\ M = 20^{\text{mm}},4 \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{d'où} \\ C = 16717 \\ \text{et} \\ R = 1420 \end{array}$$

Une condition essentielle pour obtenir des nombres exacts, c'est de ne pas commencer l'expérience calorifique immédiatement après l'immersion des lames métalliques sèches du couple dans le liquide acidulé ; car l'oxygène condensé à la surface du platine se combine avec une partie de l'hydrogène provenant de la décomposition de l'eau, et augmente la chaleur évaluée et qui est toujours rapportée par le calcul au même poids d'hydrogène recueilli.

Lorsque les surfaces ont été mouillées, et la pile en activité pendant quelques minutes, on peut, en renouvelant rapidement le liquide, opérer avec sécurité.

Voici les résultats obtenus après immersion des lames sèches dans le liquide acidulé et lorsqu'on ferme le circuit pour la première fois.

Le tube B étant placé dans l'intérieur de la moufle et la résistance étant produite par un fil de platine de  $0^{\text{mm}},265$  de diamètre et de  $0^{\text{m}},05$  de longueur, on a eu :

$$\left. \begin{array}{l} P = 761^{\text{mm}},5 \\ T = 14^{\circ} \\ V = 98^{\text{cc}},7 \\ D = 13'10'' \\ M = 25^{\text{mm}},1 \end{array} \right\} \text{ d'où } C = 20779$$

$$\left. \begin{array}{l} P = 755^{\text{mm}},5 \\ T = 15^{\circ} \\ V = 101^{\text{cc}} \\ D = 9'50'' \\ M = 26^{\text{mm}},0 \end{array} \right\} \text{ d'où } C = 21293$$

Les nombres 20779 et 21293 sont, on le voit, bien supérieurs à 18147, nombre autour duquel les expériences oscillent lorsqu'on prend les précautions signalées plus haut.

*Conséquences des expériences et discussion.* — On voit que mes expériences s'accordent avec les vues émises par M. Joule, puisqu'on retrouve dans le liquide du couple et dans l'arc interpolaire quel qu'il soit, la totalité de la chaleur que l'action chimique seule serait capable de développer. La chaleur confinée dans le liquide du couple et celle qui naît de la résistance du circuit métallique, quel qu'il soit, sont donc toujours complémentaires pour fournir la chaleur totale due à la somme des actions chimiques.

Cette sorte d'intuition du physicien anglais n'avait pas été, ce me semble, vérifiée par des expériences rigoureuses; il devenait nécessaire de fournir une démonstration plus positive, et c'est, je crois, ce qui ressort de ce travail (1).

---

(1) Depuis la publication de ma Note à ce sujet, dans les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences* (t. XXXVI, 21 février 1853), M. le professeur de la Rive a fait remarquer qu'il avait émis une opinion semblable à la mienne.

En s'appuyant sur le principe qui vient d'être énoncé, et qui est suffisamment étayé par les expériences, on peut discuter et rechercher la part des actions chimiques variées qui peuvent intervenir dans la production des effets calorifiques d'un couple voltaïque.

Ainsi, des expériences de cette nature étaient nécessaires pour pouvoir soumettre à un contrôle définitif une opinion émise par M. Faraday, et que les faits connus jusqu'à présent ne combattaient pas. Cette opinion consistait à admettre que l'oxydation seule du métal dans un couple voltaïque développait le courant, et que la dissolution de l'oxyde formé dans l'acide ne jouait aucun rôle dans sa production.

La quantité de chaleur qui se produit en vertu des actions chimiques dans un couple voltaïque, zinc et platine, baigné dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est, on l'a vu, pour 1 équivalent ou 33 grammes de zinc dissous,

18137 unités de chaleur.

Ce nombre est égal à  $A + B - D$ .

A étant l'équivalent calorifique de l'oxyde de zinc anhydre . . . . .	= 42451
B étant la chaleur dégagée par la combinaison de l'oxyde de zinc anhydre avec l'acide sulfurique étendu . . . . .	= 10455
D étant l'équivalent calorifique de l'eau . . . . .	= 34462

( *Bibliothèque universelle de Genève*, t. XXII, page 20 ); si j'ai bien compris les passages des Mémoires de M. de la Rive, sur lesquels ce savant physicien s'appuie, il me semble que cette similitude n'existe qu'à un seul point de vue, ainsi quo je l'ai fait remarquer dans l'exposé historique qui est en tête de ce travail. Je suis heureux, au surplus, de voir mon travail corroboré par l'opinion favorable d'un savant aussi distingué; en effet, M. de la Rive termine sa Note en ces termes :

« Je m'empresse de reconnaître que la méthode employée par M. Favre » est beaucoup plus exacte que celle dont je faisais usage, puisqu'elle est » indépendante de la durée de l'expérience et des causes de refroidissement, » et qu'elle donne la mesure précise des quantités même de chaleur dégagées » dans tout l'ensemble du circuit. »

En partant de mon principe et en admettant l'opinion de M. Faraday, la quantité d'électricité développée ne pourrait pas donner lieu, dans le circuit, à un développement de chaleur supérieur à

$$42451 - 34462 = 7989 \text{ unités,}$$

c'est-à-dire à la différence entre l'équivalent calorifique de l'oxyde de zinc et l'équivalent calorifique de l'eau. Or, l'expérience m'a donné jusqu'à

$$9685 \text{ unités}$$

pour la chaleur qui s'est développée dans la partie résistante du circuit, en rapportant toujours les résultats à 1 équivalent de zinc dissous (1).

Il est donc bien évident que l'oxydation seule du zinc ne suffit pas pour rendre compte des effets engendrés par le courant. L'effet qui s'ajoute au premier provient de la chaleur de combinaison de l'acide sulfurique et de l'oxyde de zinc.

On peut d'ailleurs, comme on le sait, envisager la réaction comme une simple substitution du zinc à l'hydrogène de l'acide sulfurique  $SO^4 H$ , ce qui constituerait une réaction unique.

(1) *Première expérience.* — Le tube B placé hors du calorimètre portait un fil de platine de  $0^{\text{mm}},265$  de diamètre et de  $0^{\text{m}},20$  de longueur.

Le calorimètre a reçu :

8992 unités de chaleur pour 1 gramme d'hydrogène recueilli.

Il a donc été dépensé, pour vaincre la résistance,

9030 unités de chaleur.

*Deuxième expérience.* — Le tube B placé hors du calorimètre portait un fil de platine de  $0^{\text{mm}},175$  de diamètre et de  $0^{\text{m}},10$  de longueur.

Le calorimètre a reçu :

8381 unités de chaleur pour 1 gramme d'hydrogène recueilli.

Il a donc été dépensé, pour vaincre la résistance,

9685 unités de chaleur.

Je ferai remarquer que j'aurais pu mettre en jeu, hors du calorimètre, des quantités de chaleur plus considérables encore, en employant des fils d'un plus faible diamètre ou d'une plus grande longueur, et, par conséquent, offrant une plus grande résistance au courant. Je me propose de revenir sur la détermination de la quantité maximum de chaleur que l'on peut recueillir à distance du lieu où s'exerce l'affinité chimique qui engendre le courant.

En partant toujours du même principe posé plus haut, on peut se rendre compte assez facilement de certains effets connus des électrochimistes, et dont on n'avait pu encore, à mon sens, fournir une explication satisfaisante.

Telle est, par exemple, l'impossibilité de décomposer l'eau dans un voltamètre lorsqu'on ne dispose que d'un seul couple, zinc et platine, plongé dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique; impossibilité qui n'existe plus lorsque le même couple unique baigne simultanément dans l'eau acidulée à la fois par l'acide sulfurique et l'acide azotique. La même chose a lieu dans un couple de la pile de M. Grove, où ces deux liquides acides se trouvent séparés par un diaphragme ou vase poreux, l'élément platine plongeant dans l'acide azotique.

Pour rendre compte du phénomène en question, je rappellerai d'abord que 1 équivalent de zinc du couple, en se dissolvant dans l'acide sulfurique étendu et en donnant naissance au courant, ne peut mettre en liberté, comme on l'a vu, que

18137 unités de chaleur.

Or, d'après la loi de M. Faraday, le courant qui décompose 1 équivalent d'eau dans le voltamètre provient de la dissolution de 1 équivalent de zinc du couple; de plus, il est démontré que 1 équivalent d'eau qui se décompose, donne lieu à une absorption de chaleur égale à

34462 unités.

Donc, la chaleur nécessaire pour constituer à l'état libre l'hydrogène dans le voltamètre ne se retrouve pas dans les réactions chimiques exercées dans le couple *sous l'influence de l'eau et de l'acide sulfurique seul*.

Il est d'ailleurs évident que le nombre 34462 serait lui-même insuffisant, puisqu'il devrait être augmenté de la quantité de chaleur qui doit se dégager nécessairement par suite de la résistance du conducteur liquide du voltamètre.

Il s'agit maintenant d'interpréter la possibilité de décomposer l'eau avec un seul couple de M. Grove; dans ce cas, voici comment on peut concevoir la marche du phénomène :

Dans la pile de M. Grove il n'y a pas de dégagement d'hydrogène; car ce gaz réduit l'acide azotique avec formation d'eau et production de bioxyde d'azote (1). Si, par hypothèse, la ségrégation de l'oxygène de l'acide azotique n'était accompagnée d'aucun dégagement ni d'aucune absorption de chaleur, la réaction dans le couple dégagerait 34462 unités de chaleur de plus que dans le couple à acide sulfurique seul, car l'hydrogène et l'oxygène se recombinent; mais, en réalité, la ségrégation chimique de l'oxygène de l'acide azotique absorbe 6885 unités de chaleur par équivalent (2), qui devront être empruntées à la chaleur dégagée par la sulfatation du zinc, et qui sont à retrancher du nombre

52906,

qui représente l'équivalent calorifique du sulfate de zinc.

On obtient ainsi

46021 unités

pour la quantité de chaleur disponible correspondant à la

(1)  $AzO^4 + xAq + 3H = 2AzO^3 + xAq + 3HO$ .

(2) En effet, j'ai prouvé dans un autre travail que 3 équivalents d'oxygène, en abandonnant 1 équivalent d'acide azotique pour former le bioxyde d'azote, absorbent 20655 unités de chaleur (voyez *Thèse de Chimie*, page 32).

dissolution de 1 équivalent de zinc dans le couple du système de M. Grove. On voit que ce nombre dépasse de beaucoup

34462 unités,

quantité de chaleur nécessaire pour décomposer 1 équivalent d'eau dans le voltamètre. Il n'est donc pas étonnant qu'un seul couple de M. Grove produise ce que ne réalise point un couple unique avec emploi de l'acide sulfurique seul.

Ces considérations viennent corroborer l'opinion que j'ai déjà émise, savoir: que l'oxydation seule du zinc ne suffit pas pour expliquer les effets d'un courant, mais qu'il faut tenir compte de toutes les actions chimiques qui se passent dans le couple.

L'explication que j'ai fournie de l'avantage que présente la pile de M. Grove (abstraction faite de la circonstance d'un métal chimiquement inattaquable) paraîtra, je l'espère, assez nette pour être adoptée comme préférable à celle de M. de la Rive, dont j'ai fait mention dans l'exposé historique placé en tête de ces recherches.

*Réflexions sur la théorie de la pile.* — Qu'il me soit permis maintenant de m'appuyer sur les notions exposées déjà pour présenter une explication plus plausible, à mon sens, que celle qui a cours, relativement aux effets qui s'observent dans la décomposition électrochimique de l'eau dans le couple voltaïque, et qui se rattachent par conséquent à la théorie de la pile.

Que l'on veuille bien m'accorder d'abord que les éléments qui composent une masse donnée de molécules d'eau peuvent réagir facilement entre eux et avec une grande indépendance dès qu'une seule molécule de la masse entière perd un de ses éléments. Si, dans une molécule quelconque de cette masse d'eau, il s'opère une ségrégation d'oxygène, cet effet déterminera une absorption de chaleur connue: quant à la molécule d'hydrogène qui devient libre, elle n'appartiendra

pas nécessairement à la même molécule d'eau qui a perdu son oxygène; elle pourra tout aussi bien appartenir à une autre molécule de la masse d'eau. La molécule qui laissera dégager son hydrogène, sera désignée par sa proximité d'un corps conducteur de la chaleur, qui laissera passer, pour ainsi dire *instantanément* et à l'état latent (1), toute la chaleur nécessaire à l'hydrogène pour le constituer à l'état de liberté, et qui est engendrée du côté de l'élément qui s'attaque.

Dans un couple amalgamé, zinc et platine par exemple, le circuit n'étant pas fermé, il n'y a que tendance à la combinaison; si l'on ferme le circuit, le zinc s'oxyde aux dépens de la molécule d'eau la plus voisine: il y a chaleur dégagée, mais cette chaleur, à raison du peu de conductibilité du liquide, ne peut pas se transmettre *instantanément* à la molécule d'hydrogène immédiatement voisine; cette chaleur va gagner la molécule la plus voisine du platine par le conducteur qui lui offre un passage, pour ainsi dire *instantané*, et c'est aussi sur ce métal que l'hydrogène se dégage. Il faut donc admettre, ce me semble, que le courant passe du zinc au platine par l'arc intermédiaire métallique, c'est-à-dire *en suivant une direction inverse de celle que l'on admet ordinairement par suite d'une convention*.

En définitive, l'explication proposée roulerait surtout sur le rôle d'un corps métallique bon conducteur, capable de transmettre pour ainsi dire *instantanément* à l'hydrogène la chaleur qui lui est nécessaire pour le constituer à l'état libre, chaleur qui ne passerait pas avec la même vitesse de molécule à molécule élémentaire de l'eau. Dans

(1) L'idée d'un transport instantané de chaleur semble en contradiction avec tout ce que l'on sait de la *conductibilité* des métaux. Mais je ferai observer qu'il s'agit ici d'un transport de chaleur à l'état latent et qui traverse le conducteur sans élever sa température. Ce transport pourrait être rapproché, ce me semble, du phénomène du *passage instantané* de la chaleur rayonnante, *même obscure*, à travers les corps *diathermanes*.

toutes les molécules d'eau comprises entre les deux métaux, il peut s'opérer des évolutions des molécules élémentaires qui ne donnent lieu à aucun courant, puisqu'il y a simultanément des ségrégations et des combinaisons d'hydrogène et d'oxygène dont l'effet calorifique se neutralise.

J'insiste sur la nécessité d'admettre la *simultanéité* de toutes les réactions qui ont lieu dans le couple; car il me paraît difficile d'expliquer sans cela les phénomènes chimiques qui donnent naissance au courant. En effet, quelle que soit la tendance du zinc à s'oxyder, l'oxydation ne peut avoir lieu sans l'intervention d'une molécule d'oxygène que l'eau, préalablement décomposée, peut seule lui fournir; mais la molécule d'eau, de son côté, ne peut être décomposée sans absorber 34462 unités de chaleur que l'oxydation du zinc peut seule développer. Il n'existe donc pas de raison pour que la réaction commence. Mais si l'on interpose entre les éléments qui doivent réagir un conducteur métallique infiniment bon conducteur par rapport au liquide du couple, on détruit l'obstacle qui s'opposait aux réactions qui, ainsi que je viens de le dire, ne pourraient pas être comprises en admettant une succession d'effets.

En admettant cette manière de voir, on se rend compte assez facilement du phénomène de transport apparent, et l'on est forcé d'admettre que toute la chaleur provenant de la réaction chimique doit passer à travers l'arc métallique en suivant la direction que j'ai indiquée.

Les mêmes considérations me paraissent applicables aux couples voltaïques de diverses natures, et peuvent rendre compte des résultats que l'on obtient en réunissant des couples les uns à la suite des autres pour constituer une batterie voltaïque.

Lorsqu'on envisage les effets produits par les courants de la pile au point de vue des recherches exposées dans ce travail, on voit qu'ils semblent se rattacher à deux ordres de manifestations : les premières pourraient être considérées

comme dues à des *courants de chaleur latente*, en ayant égard aux seuls effets calorifiques développés par les résistances des conducteurs métalliques ; les secondes manifestations pourraient être considérées comme dues à des *courants d'affinité transmise*, d'après les seules actions chimiques accusées par les décompositions. Mais ces deux ordres de manifestations provenant de la même source, l'action chimique, il est naturel d'envisager, avec M. Faraday, l'électricité, la chaleur et la force de ségrégation chimique du courant comme des modifications d'un seul et même agent, produisant également tous les autres phénomènes dont traite l'électrodynamique.

Ces réflexions pourront acquérir un nouvel intérêt en considérant les phénomènes des courants électriques qui peuvent s'établir au sein de l'organisme animal, et qui se rattachent peut-être par des liens mystérieux à la transformation de la chaleur ou de l'électricité en force nerveuse. Cet agent merveilleux réalise, on le sait, des actions dynamiques incomparablement plus énergiques que celles qui dériveraient, en dehors de la vie, de la somme de chaleur et d'électricité développées par les combustions chimiques opérées au sein de l'organisme.

En présence des travaux de M. Joule et de M. Mayer, et des considérations suggérées par ces travaux à MM. Clausius et Thomson ; en considérant surtout les expériences plus récentes et plus délicates de M. Regnault, on est conduit à admettre, d'après les idées de ces savants, un nouvel élément dans la discussion de la théorie des effets dynamiques de la chaleur.

Il faudrait, en effet, concevoir que pendant le développement d'actions dynamiques produites à la suite de phénomènes calorifiques, il y a une certaine quantité de chaleur qui devient *latente* tant que l'action dynamique s'exerce, et qui redevient *sensible* lorsque *le mouvement* ou le travail moteur est détruit.

Je me suis demandé si la somme de chaleur dégagée par l'action de la pile lorsque celle-ci est appliquée à développer un certain travail moteur dans une machine électromagnétique, ne serait pas susceptible d'éprouver dans ce cas des pertes accusées par le calorimètre.

J'ai entrepris quelques expériences dans cette voie ; mais jusqu'à présent, à raison peut-être des faibles dimensions de la moufle du calorimètre qui ne permettait de loger qu'une faible pile, les différences se rapprochaient trop des erreurs possibles d'observation. Les expériences que j'ai organisées sur une plus grande échelle me permettront, je l'espère, d'arriver à une conclusion à cet égard.

### *Conclusions.*

En me basant sur les résultats fournis par les expériences rapportées dans ce travail, je crois pouvoir présenter les conclusions suivantes :

I. L'unique source des effets calorifiques produits par la pile est due aux actions chimiques engendrées par les éléments en activité.

II. Toutes les actions chimiques qui prennent naissance dans le couple voltaïque interviennent simultanément dans la production du courant.

III. Le dégagement de chaleur produit par le passage de l'électricité voltaïque à travers les conducteurs métalliques, est rigoureusement complémentaire de la chaleur confinée dans les éléments de la pile, pour former une somme égale à la chaleur totale correspondant uniquement aux réactions chimiques, indépendamment de toute électricité transmise.

IV. Les décompositions chimiques que peut réaliser le passage de l'électricité à travers le circuit, mettent toujours en jeu les mêmes quantités de chaleur qui accompagnent les ségrégations chimiques opérées sous d'autres influences.

La chaleur mise en jeu dans l'acte de ces décompositions résulte toujours d'un emprunt fait à la chaleur totale dégagée par les actions chimiques de l'appareil voltaïque.

---

L'étude des phénomènes thermiques qui accompagnent la production des courants hydro-électriques, m'a conduit à présenter des vues qui me sont particulières, relativement à la direction du courant et au phénomène du transport apparent de l'hydrogène, dans la décomposition de l'eau par exemple.

*Vu et approuvé,*

Le 31 octobre 1853,

POUR LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,  
DUMAS.

*Permis d'imprimer,*

Le 31 octobre 1853,

PAR LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE LA SEINE,  
CAYX.

## LÉGENDE.

*Fig. 1.* A tube en verre recevant le couple voltaïque P et le liquide acidulé.

M tube en fonte constituant l'une des mouffles du calorimètre.

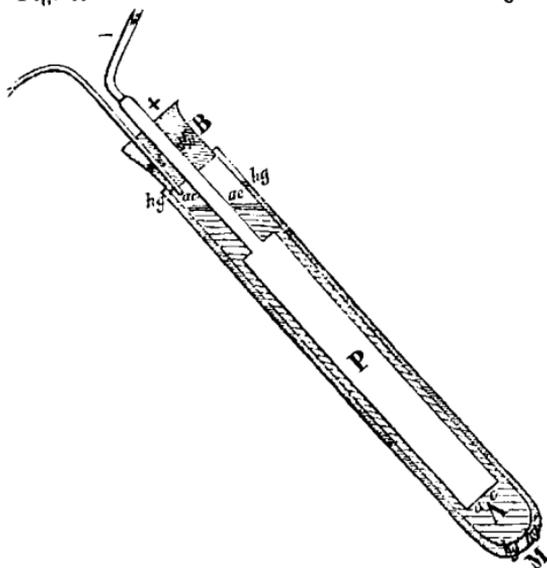
B bouchon traversé à frottement par l'extrémité des éléments zinc et platine.

*d* tube abducteur de l'hydrogène.

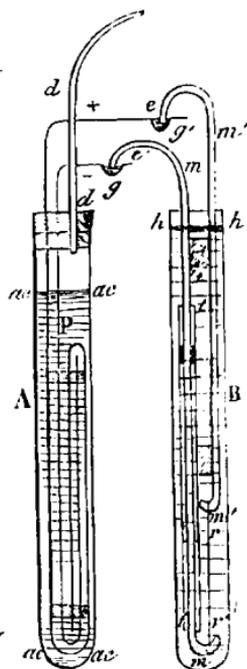
*hg* mercure.

*ac* liqueur acide.

*Fig. 1.*



*Fig. 2.*



*Fig. 2.* Système des deux tubes dont l'un, A, est le même que le tube A de la *fig. 1*; l'autre, B, est celui qui contient le circuit métallique devant développer des résistances à la conductibilité.

$\left. \begin{array}{l} mm \\ \text{et } mm' \end{array} \right\}$  fils de cuivre de 0<sup>m</sup>,002 de diamètre.

*rr'* fil de platine mince.

*tt'* tube de verre enveloppant le fil *mm*.

*gg'* godets en cuivre fixés à l'extrémité des éléments de la pile et contenant du mercure; ils servent à fermer le circuit.

*hh* eau pure contenue dans le tube B.

*ac* eau acidulée baignant le couple.

*d* tube abducteur de l'hydrogène.