

## MÉTHODE CALORIMÉTRIQUE APPLIQUÉE A L'ÉTUDE DES RÉACTIONS LENTES;

Par M. JACQUES DUCLAUX.

1. Les méthodes calorimétriques usuelles se prêtent mal à l'étude des réactions lentes. Les corrections à apporter aux nombres observés, pour tenir compte des pertes de chaleur, sont presque toutes proportionnelles au temps écoulé, et ne peuvent être déterminées avec une grande précision : il faut qu'elles restent toujours petites en valeur absolue, et ceci exige que l'opération soit rapide.

J'ai pensé qu'on pouvait s'affranchir de cette condition en se plaçant dans des conditions telles que les corrections de température réduites à un minimum soient en même temps calculables avec précision. On peut, comme on le sait depuis longtemps, les rendre très petites en enfermant les corps réagissants dans un vase à double paroi de d'Arsonval-Dewar : on en rendra la détermination beaucoup plus précise en immergeant ce tube, fermé à sa partie supérieure, dans l'eau d'un thermostat. Il est facile de comprendre comment les conditions de refroidissement du calorimètre plus chaud que l'enceinte sont ainsi beaucoup mieux définies que si le vase calorimétrique est abandonné à l'air. L'échange de chaleur entre les deux parois du double tube se fait entre deux surfaces de position invariable et de température exactement connue : l'une par le thermomètre intérieur, l'autre par celui du thermostat. Il n'y a pas de rayonnement vertical vers des régions dont la température est mal connue, ni de couches d'air à mouvement variable entraînant, par convection, des échanges de chaleur sur la constance desquels on ne peut compter.

En même temps, l'opération se faisant en vase clos, l'évaporation est nulle, et l'on sait que, en raison de la grande chaleur de vaporisation de l'eau, cette évaporation est très gênante dans des mesures de quelque durée et oblige, en tout cas, à opérer à basse température.

L'emploi des tubes de d'Arsonval-Dewar pour les mesures calorimétriques n'est du reste pas nouveau, et les précieuses propriétés isolantes de ces tubes ont déjà été utilisées de bien des manières<sup>(1)</sup>. Je ne décrirai pas les dispositifs déjà employés, le fait essentiel de la

(1) GUINCHANT, *Comptes Rendus*, **145**, p. 320; 1907. — RUBNER, *Archiv für Hygiene*, t. XLVIII, p. 260; 1903.

méthode que je propose étant *l'immersion du tube dans le thermostat* <sup>(1)</sup>, et son objet principal *l'étude de la marche et de la nature des réactions lentes* (diastasiques, catalytiques, etc.), étude à laquelle la méthode calorimétrique a rarement été appliquée, et toujours dans des conditions expérimentales bien inférieures.

2. OBJET DE LA MÉTHODE. — L'étude de la marche d'une réaction lente ou d'une action diastasique est, le plus souvent, assez délicate : il n'existe encore que des méthodes applicables à des cas particuliers, et ces méthodes ne sont pas toujours d'un emploi facile. J'ai pensé qu'on aurait une solution plus générale si l'on pouvait suivre la réaction par la quantité de chaleur qu'elle dégage. Cette méthode n'est pas absolument nouvelle : je n'ai cependant pas vu qu'elle ait été employée sous la forme que je vais décrire, mais on peut la rapprocher de celle qu'ont utilisée Brown et Pickering <sup>(2)</sup>, partant de la même idée dont leur procédé expérimental imparfait ne permettait pas de mettre en lumière l'application générale. C'est seulement, en effet, comme accessoire au but principal de leur recherche (la détermination des quantités de chaleur dégagées par la multirotation des sucres, ou par l'hydrolyse de l'amidon) que Brown et Pickering ont cherché à obtenir, par une voie purement thermique, la courbe de transformation de quelques sucres (glucose, lactose, lévulose) dans leurs isomères. Ces transformations absorbent ou dégagent de la chaleur, mais trop peu et trop lentement pour qu'on puisse les suivre dans un calorimètre ordinaire, et cette difficulté a obligé à recourir à un procédé plus compliqué, consistant à préparer des solutions de glucose, à les abandonner un temps variable à l'isomérisation spontanée et à y achever rapidement cette isomérisation par l'addition d'un alcali. La quantité de chaleur immédiatement dégagée à la suite de cette addition mesure la quantité de sucre non encore transformée à ce moment. On voit combien il serait plus simple, et par suite plus exact, de pouvoir suivre la quantité de chaleur progressivement dégagée dès le moment de la dissolution du glucose. Brown et Pickering n'ont pu obtenir, du reste, des nombres absolument concordants, et n'attachent aucune valeur quantitative à ces courbes nécessairement imparfaites, se contentant de montrer qu'elles ont

---

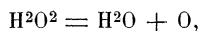
<sup>(1)</sup> BRONSTED (*Zeit. physik. Ch.*, t. LVI, p. 663; 1906) a déjà employé ce dispositif, dans un but différent.

<sup>(2)</sup> *Journ. Chem. Soc.*, t. LXXI, p. 756 et 783; 1897.

à peu près la même forme que celles que l'on obtient en suivant le phénomène optiquement, par la variation du pouvoir rotatoire.

3. JUSTIFICATION DE LA MÉTHODE. — Etant donnée une réaction lente, que nous supposons dégager de la chaleur, nous aurons tout d'abord à nous demander quelle relation existe entre l'intensité de la réaction et le dégagement de chaleur à chaque instant. Il est évidemment impossible de donner à cette question une réponse absolument générale ; cependant, dans un grand nombre de cas, on ne peut guère douter qu'il y ait proportionnalité simple, c'est-à-dire que la quantité de chaleur dégagée pendant chaque seconde soit proportionnelle à la quantité de matière transformée pendant cette seconde.

Ainsi, s'il s'agit de la catalyse de l'eau oxygénée :



*par définition* le catalyseur, quel qu'il soit, reste inaltéré, et, par suite, n'intervient pas dans le phénomène thermique. Pour qu'il y ait proportionnalité, il faut et il suffit que la quantité de chaleur dégagée par 1 molécule d'eau oxygénée en se décomposant soit indépendante de la dilution de cette eau oxygénée, puisque cette dilution est la seule quantité variable, du commencement à la fin de l'expérience. Or, sans écrire aucune équation, on voit que cette condition sera certainement réalisée si la chaleur de dilution de l'eau oxygénée, de la concentration employée à une concentration plus faible, est nulle ou du moins très petite. Plus généralement, dans une réaction quelconque, se produisant entre substances dissoutes, nous pourrions admettre que la quantité de chaleur dégagée mesure la réaction, si toutes les chaleurs de dilution des produits initiaux et finaux sont négligeables vis-à-vis de l'effet observé. Or, dans des solutions étendues, et dans le langage des conceptions actuelles sur la constitution des solutions, cette condition sera certainement remplie dans les deux cas suivants :

1° Les substances sont totalement ionisées (sels minéraux, acides et bases forts) ;

2° Les substances sont extrêmement peu ionisées (substances organiques).

Dans de telles solutions en effet, les variations de l'ionisation (à part la formation d'ions complexes variables avec la dilution) sont les seules qui puissent donner lieu, par dilution, à un phénomène thermique, et ces variations seront nulles si l'on peut considérer

pratiquement l'ionisation comme totale ou comme nulle. Relativement au second cas, il faut remarquer cependant que l'ionisation devient théoriquement totale pour une dilution infinie, de telle sorte que la chaleur de dilution entre une concentration déterminée et une concentration nulle a nécessairement une valeur finie. Mais il faut s'entendre sur le sens du mot *infini*. Pour un sel fortement dissocié tel que le chlorure de sodium, une dilution *infinie* est celle de 1 molécule dans 1 000 litres. Pour l'acide acétique, entre les dilutions 1 000 et 10 000, la dissociation augmente de 30 0/0 de sa valeur finale : la loi de proportionnalité que nous avons admise ne s'appliquerait donc pas, s'il se trouvait que l'un des produits de la réaction fût de l'acide acétique à une concentration de cet ordre. Mais, pour des substances extrêmement peu ionisées, telles que l'eau oxygénée, le sucre, la variation d'ionisation entre les dilutions 100 et 10 000, par exemple, est certainement négligeable. Peu nous importe qu'il faille en tenir compte entre les dilutions  $10^4$  et  $10^{10}$ , puisque à ces dilutions l'effet thermique de la décomposition de l'eau oxygénée ou du sucre est inappréciable. La méthode cesserait alors d'être exacte après seulement qu'elle serait devenue inapplicable par défaut de sensibilité.

Cette courte discussion suffit à faire voir qu'elle peut être employée dans un très grand nombre de cas, et qu'elle offre autant de garanties qu'une autre méthode quelconque de mesures physiques. Il faudra, dans chaque cas particulier, examiner si elle est théoriquement justifiable, et ceux où il faudra renoncer à l'employer seront des cas exceptionnels.

4. DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL. — Beaucoup des détails que je vais donner paraîtront tout au moins superflus, surtout à ceux qui ont l'habitude de la calorimétrie. Mais il y a assez loin de la théorie à la pratique d'un procédé, et j'ai rencontré, en étudiant celui que je propose ici, un certain nombre de difficultés imprévues. L'expérience a montré la nécessité de quelques précautions, dont l'indication ne sera pas, par suite, inutile.

Le procédé auquel je me suis arrêté consiste à fermer, à sa partie supérieure, le tube ou le ballon dans lequel s'opérera la réaction par un bouchon à trois trous. L'un de ces trous est pour le thermomètre, qui est du modèle calorimétrique courant, divisé en cinquantièmes ou centièmes de degré. Dans les deux autres passent deux tubes de verre doublement recourbés *a*, *b* (*fig. 1*), aboutissant à deux boules

A, B, surmontées elles-mêmes de deux tubes droits *c* et *d*. Pour isoler le mieux possible l'intérieur du tube calorimétrique, il est bon que les tubes *a*, *b* soient capillaires à la traversée du bouchon. L'ensemble, tubes et boules, est suspendu dans le thermostat de manière que la tige du thermomètre et les tubes *c*, *d* émergent seuls. Il est

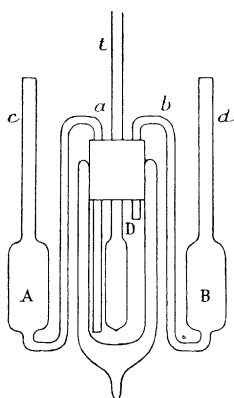


FIG. 1.

très important que le tube soit *suspendu* et non posé sur un support en bois comme ceux dont on se sert ordinairement, car, dans ce dernier cas, le refroidissement n'est pas régulier dans la partie inférieure, et il en résulte des perturbations telles que les nombres observés peuvent être rendus inutilisables.

Chacune des deux boules A, B est destinée à contenir l'un des deux liquides dans le mélange desquels se produira la réaction que l'on veut observer. Il est rare qu'on ne puisse mettre cette réaction en marche par le mélange de deux solutions, mais la méthode est évidemment encore applicable dans le cas où il en serait ainsi.

Au début de l'expérience, l'appareil tout entier et les solutions doivent être à la température T du thermostat. Il serait trop long d'attendre que l'intérieur du tube ait pris cette température, le refroidissement ou le réchauffement de ce tube, même vide, durant toujours plusieurs heures. On arrive beaucoup plus rapidement au but de la manière suivante :

Dès que le système est immergé dans le thermostat, on verse dans la boule A l'une des solutions : quand celle-ci est parvenue à la température T, c'est-à-dire après quelques minutes, on la fait

passer dans le tube calorimétrique en soufflant, au moyen d'une poire en caoutchouc, par l'orifice du tube *c*; puis, en aspirant, on la fait revenir dans la boule par le tube *a* qui, à cet effet, plonge jusqu'au fond du vase de Dewar, tandis que *b* est coupé au ras du bouchon. En répétant trois ou quatre fois la même manœuvre, la capacité calorifique du liquide étant beaucoup plus grande que celle des parois de verre et du thermomètre, les températures s'uniformisent comme on s'en aperçoit par la marche du thermomètre *t*. A ce moment on verse dans la boule B la deuxième solution; après quelques minutes on l'aspire dans le tube calorimétrique, et on termine en insufflant par *c* quelques bulles d'air pour mélanger le tout. Cette dernière phase de l'opération est très rapide, et le moment où la réaction commence peut être connu à dix secondes près, ce qui est largement suffisant, puisque la méthode ne doit servir qu'à l'étude des réactions lentes. Il y a avantage à ce que le volume du liquide A soit *le plus grand possible*, l'uniformisation des températures se faisant alors avec le nombre minimum de passages de A en D et inversement.

On doit avoir soin d'effectuer le mélange des liquides en D *en soufflant modérément*. Si, en effet, on faisait passer le liquide A en exerçant sur lui une pression trop forte, il s'échaufferait d'une quantité sensible, ce qui causerait une erreur à l'origine des mesures. Pour de l'eau chassée par une pression d'une atmosphère, l'échauffement serait de 0°,024 (il y a là un moyen très exact de mesurer l'équivalent mécanique de la calorie): il convient donc de ne pas dépasser une pression de 40 centimètres d'eau, correspondant à un échauffement de 0°,001. Cette précaution est particulièrement utile si l'on désire vérifier qu'il n'y a, par le mélange de deux liquides, aucun dégagement de chaleur: ou mesurer au contraire ce dégagement dans le cas où il se produit.

Le mélange une fois effectué, on suit la marche de la réaction en observant le thermomètre et notant de temps en temps la température <sup>(1)</sup>. Il faut noter en même temps celle du thermostat, qui n'est généralement pas assez constante pour qu'on puisse se dispenser de l'observer.

5. CALCUL DE L'EXPÉRIENCE. — La partie expérimentale étant ainsi réduite à un minimum, il faut interpréter les résultats, et la première

---

<sup>(1)</sup> Il est bon de s'assurer qu'il ne se produit pas, au cours de l'expérience, de variations brusques de la pression atmosphérique: certains thermomètres, à réservoir mince, sont très sensibles à ces variations.

opération consiste à leur faire subir les corrections nécessitées par les échanges de chaleur entre l'intérieur du tube calorimétrique et le thermostat. Ces corrections seraient presque négligeables si la durée de l'expérience était de quelques minutes : même avec un volume très petit de liquide (35 centimètres cubes), elles n'atteindraient en effet que 1/150 de l'élévation observée, pour une durée de cinq minutes, et seraient plus faibles encore pour des volumes plus grands. Elles ne sont plus négligeables si l'expérience dure plusieurs heures : il peut même arriver que la correction soit beaucoup plus forte que l'élévation observée ; toutefois il vaut mieux éviter qu'il en soit ainsi.

L'expérience montre que le refroidissement du tube contenant de l'eau un peu plus chaude ou un peu plus froide que celle du thermostat se fait très exactement, comme on pouvait s'y attendre, suivant une loi exponentielle : c'est-à-dire que la perte de chaleur est proportionnelle, comme le veut la loi de Newton, à l'excès de température. Si  $\theta$  est cet excès, on aura donc :

$$\theta = \theta_0 \cdot 10^{-kt}.$$

Les nombres calculés avec cette formule diffèrent rarement des nombres observés d'une quantité supérieure à l'erreur possible du thermomètre. Malheureusement celle-ci, pour une mesure isolée, est considérable, car, pour des variations aussi lentes, la descente du mercure, au lieu de se faire d'une façon continue, se fait par une série de saccades dont l'amplitude est de plusieurs millièmes de degré : généralement 0°,004 à 0°,005, quelquefois 0°,008. On peut, comme on sait, diminuer ces sauts en donnant de petites secousses au thermomètre ; mais le tracé des courbes montre que l'amélioration n'est pas considérable et que les saccades s'atténuent seulement un peu. Toutes ces difficultés sont bien connues de ceux qui ont l'expérience de la cryoscopie ou de la calorimétrie. Il y a du reste à cet égard de grandes différences d'un thermomètre à l'autre, et celui dont j'ai dû me servir, de construction ancienne, m'a semblé particulièrement mauvais. Voici quelques-uns des nombres obtenus :

1. Tube de 35 <sup>cm</sup> 3,      T = 12°,      k = 0,000900.				
Minutes	0	$\theta$ obs. 0,833	$\theta$ calc. 0,829	diff. — 4
	18	802	799	— 3
	127	638	638	0
	182	569	569	0
	238	508	507	— 1
	301	447	445	— 2

2. Le même tube,  $T = 24^{\circ},5$ ,  $k = 0,00111$ .

Minutes	0	$\theta$ obs.	1,107	$\theta$ calc.	1,107	diff.	0
	32		1,018		1,020		+ 2
	164		0,734		0,727		- 7
	226		623		620		- 3
	274		553		548		- 5
	390		407		407		0

3. Ballon de 130  $\text{cm}^3$ ,  $T = 24^{\circ},5$ ,  $k = 0,000637$ .

Minutes	0	$\theta$ obs.	1,010	$\theta$ calc.	1,010	diff.	0
	32		0,963		0,964		+ 1
	55		929		932		+ 3
	161		799		797		- 2
	213		737		739		+ 2
	283		666		667		+ 1
	355		599		600		+ 1
	412		552		552		0

Dans tous les cas, on peut compter que le coefficient  $k$  est connu à un centième près.

Ainsi le refroidissement est exponentiel, *dans les limites des mesures*. Nous admettons par extrapolation que la même loi se vérifie pour des écarts de température beaucoup plus faibles que ceux qui permettent de suivre la marche du refroidissement (plus de  $0^{\circ},4$ ). On ne peut songer, en effet, à faire la même étude pour des écarts inférieurs à  $0^{\circ},4$ , car le refroidissement est si lent qu'il faudrait espacer les lectures d'une demi-journée pour pouvoir répondre du vingtième sur la valeur de  $k$ ; et c'est, par suite, faire une hypothèse que d'appliquer alors le même coefficient de refroidissement. Une discussion plus approfondie montre que cette hypothèse, *théoriquement inexacte* (voir note 4), est, en réalité, suffisamment approchée, et que nous pouvons considérer le refroidissement comme proportionnel à chaque instant à l'excès de température intérieure.

La formule qui donne le refroidissement étant

$$\theta = \theta_0 \cdot 10^{-kt},$$

on a :

$$\theta \Delta = -k\theta L \cdot 10 \cdot \Delta t = -K\theta \Delta t,$$

c'est-à-dire que,  $t$  étant évalué en minutes, pour un excès de température de  $1^{\circ}$ , la perte de température par minute sera :

$$K = kL \cdot 10 = 2,30k.$$

Nous pouvons admettre (c'est l'hypothèse qui sert de base à tous



les calculs de corrections en calorimétrie) que cette perte est la même quand, au lieu de se refroidir, le tube s'échauffe : qu'elle ne dépend, en d'autres termes, que de l'état *actuel* du système et non du chemin suivi pour y arriver (voir note 4). Elle est proportionnelle à la fois à l'excès de température du tube sur le thermostat et au temps : si

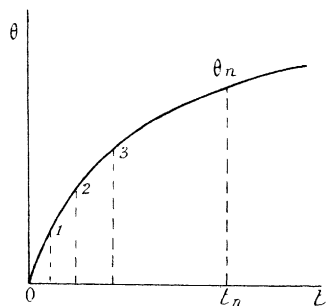


FIG. 2.

donc nous traçons une courbe (*fig. 2*) ayant pour abscisses les temps en minutes, pour ordonnées les excès en degrés, la correction à appliquer au nombre  $\theta_n$  lu à un moment quelconque  $t_n$ , pour le ramener à ce qu'il serait si les pertes de chaleur étaient nulles depuis l'origine, est

$$2,30k \times \text{aire } 0\theta_n t_n,$$

en supposant, du moins, la chaleur spécifique constante, comme elle le sera toujours en pratique. Comme, en réalité, on n'a pas une courbe, mais des points 1, 2, 3,  $n$  de cette courbe, on fera la correction pour chaque intervalle en admettant que l'excès moyen est la moyenne des deux excès au commencement et à la fin de l'intervalle. L'erreur ainsi commise est insensible dès qu'il y a sur la courbe au moins 5 points à peu près régulièrement disposés. Ce calcul étant extrêmement simple, je n'insiste pas davantage, si ce n'est pour montrer l'ordre de grandeur des corrections ainsi déterminées.

Pour le tube dont je me suis servi le plus souvent, et dont la capacité était de 35 centimètres cubes, la constante  $k$  était égale à 0,0011 environ. Donc :

$$2,30k = 0,00253.$$

Pour une durée d'expérience de *une heure* et un excès moyen de  $0^\circ,1$ , on a donc :

$$\text{aire } 0\theta_n t_n = 60 \cdot 0,1 = 6.$$

La correction sur le dernier nombre lu sera :

$$6 \cdot 0,00253 = 0^{\circ},0152,$$

connue à moins de  $0^{\circ},001$  près.

Plus généralement, si la réaction se fait suivant une forme voisine de l'exponentielle, c'est-à-dire beaucoup plus rapidement au commencement qu'à la fin (ce qui est le cas le plus général), et si la durée des observations est de  $n$  heures, l'élévation finale de température étant  $\theta$ , la correction finale, pour un tube semblable au mien, sera voisine de :

$$0,1n\theta,$$

soit d'autant de dixièmes que l'observation aura duré d'heures. L'incertitude de la correction, si l'on ne détermine pas spécialement le coefficient de refroidissement<sup>(1)</sup>, sera inférieure à :

$$0,005n\theta,$$

soit  $\frac{1}{100}$  pour une durée de deux heures. Si l'on prend la peine de redéterminer le coefficient  $k$ , cette erreur tombera à :

$$0,001n\theta,$$

ou  $\frac{1}{100}$  pour dix heures; tous ces nombres devant être diminués encore *demoitié* si l'on opère dans un ballon de 100 centimètres cubes. On voit donc la possibilité d'aborder thermiquement l'étude de réactions *extrêmement lentes*. On peut, d'ailleurs, diminuer notablement encore l'importance de la correction (voir note 8).

Une fois en possession des nombres corrigés donnant les quantités de chaleur dégagées à chaque instant, il reste à interpréter ces nombres. Or ils représentent aussi, comme nous avons vu, les quantités de matières transformées. On obtient donc directement la loi de la transformation: il ne reste plus, dans chaque cas particulier, qu'à vérifier que cette loi est bien celle que l'on prévoyait, ou à rechercher, si on ne le sait pas d'avance, par quelle formule elle s'exprime. C'est là un problème d'un ordre tout différent et sur lequel il n'y a pas lieu d'insister ici.

6. EXEMPLES. — Voici les nombres relatifs à une catalyse d'eau oxygénée dans une solution d'hydrate ferrique :

---

(1) Voir note 2.

Minutes	1	$\theta =$	0	
	3		62	$c = 0,0163$
	6		146	161
	14		327	158
	25		510	162
	44		695	170
	71		796	157

Les valeurs de  $c$ , constante de la réaction du premier ordre, ont été calculées pour chaque intervalle : elles ne diffèrent pas de plus de  $\frac{1}{20}$  de la valeur moyenne 0,0165. Il ne peut pas y avoir de doute que la réaction est du premier ordre.

Un deuxième exemple est relatif à la saponification, par un excès de potasse, d'une solution diluée d'acétate d'éthyle :

Minutes	5,6	$\theta =$	98	$c = 0,0418$
	11,6		152	120
	18,6		186	118
	33,6		223	117
	44,6		232	112
	52,6		239	103

La réaction se fait théoriquement ici suivant la formule :

$$\log \frac{(b-x)a}{(a-x)b} = c(a-b)t,$$

$a$  étant la quantité de potasse ;  $b$ , la quantité d'éther au début ;  $x$ , celle qui est transformée au temps  $t$  ;  $c$ , une constante. Les valeurs ici sont calculées de l'origine au temps  $t$  : on voit que la constance en est satisfaisante, sauf tout à fait à la fin quand il ne reste presque plus d'éther. Le facteur  $(b-x)$  est alors très petit, et la moindre erreur sur sa valeur se traduit par une différence notable sur le coefficient  $k$ . En tout cas aucune autre méthode ne donnerait, avec une égale facilité, des résultats meilleurs.

#### NOTES.

1. GRANDEUR DE L'ÉCHAUFFEMENT ADMISSIBLE. — On peut faire, à la méthode que je viens d'exposer, quelques objections théoriques.

Le mode de calcul suppose, tout d'abord, que la chaleur spéci-

fique du mélange est indépendante de la température dans les limites entre lesquelles on opère. Pour l'eau pure, cette constance est réalisée ; en effet, d'après tous les expérimentateurs <sup>(1)</sup>, la chaleur spécifique de l'eau ne varie pas de  $\frac{1}{1000}$  de sa valeur entre 20° et 25°.

Il en sera encore ainsi si nous opérons avec des solutions aqueuses diluées, et, même avec des liquides autres que l'eau, il ne semble pas qu'en aucun cas la variation de chaleur spécifique, pour des différences de quelques dixièmes de degré, soit de nature à fausser les mesures.

La chaleur de réaction n'est pas non plus constante avec la température ; mais, dans les conditions où nous nous plaçons, la variation est encore insensible.

Il n'en est pas de même de la variation de la constante de réaction ; celle-ci, au contraire, est très gênante, et oblige à réduire à quelques dixièmes de degré l'échauffement du liquide dans le tube calorimétrique.

En effet, lorsque nous écrivons une formule de réaction, telle que celle que nous avons déjà rencontrée :

$$\log \frac{(b-x)a}{(a-x)b} = c(a-b)t,$$

nous supposons implicitement que la température reste constante : ce n'est qu'à cette condition que le nombre  $c$  est lui-même constant. Or, dans notre méthode, cette condition n'est justement pas remplie. Il en résulte que, si le mélange s'échauffe, la vitesse de réaction croît : on trouvera pour  $c$  des nombres plus forts à la fin qu'au commencement, et la loi véritable de la transformation pourra s'en trouver masquée.

Les constantes de réaction varient presque toutes avec la température suivant la loi :

$$c_t = c_0 \cdot 10^{at}.$$

Le rapport de leurs valeurs, pour des températures différant de 10°, est en général compris entre 2 et 4 <sup>(2)</sup>, très exceptionnellement plus grand que 4.

<sup>(1)</sup> Tables de Landolt et Börnstein.

<sup>(2)</sup> VAN'T HOFF, *Leçons de Chimie physique*, t. I, p. 230.

Par suite, pour une élévation de température de  $1^\circ$ ,  $c$  sera multiplié par un facteur compris entre  $\sqrt[10]{2}$  et  $\sqrt[10]{4}$  :

Pour $1^\circ$ ,	$c$ multiplié par	1,07 à 1,15 ;
$0^\circ,2$ ,	—	1,014 à 1,03 ;
$0^\circ,1$ ,	—	1,007 à 1,014.

Ces nombres diffèrent sensiblement de l'unité. C'est là une difficulté. Il est facile de la résoudre en déterminant directement la variation de la vitesse de réaction avec la température ; mais cela même n'est pas nécessaire, et, à moins qu'on ne cherche une grande précision, on pourra se dispenser de toute correction en faisant en sorte que l'élévation de température ne dépasse pas  $0^\circ,2$ . Il serait évidemment très souhaitable de pouvoir la prendre de  $0^\circ,1$  seulement ; mais il n'y faut pas compter, si l'on doit se servir du thermomètre à mercure, dont les erreurs atteignent au moins  $0^\circ,002$  : on perdrait en exactitude de ce côté plus qu'on ne gagnerait de l'autre. En pratique, on obtient de très bons résultats avec  $0^\circ,2$  ou  $0^\circ,3$ , en s'attendant à voir augmenter  $k$ , du commencement à la fin, de 1 à 3 centièmes.

Il n'y a pas beaucoup de lois physico-chimiques que l'on puisse vérifier avec une approximation aussi grande.

2. VALEURS DU COEFFICIENT  $k$ . — Le coefficient de refroidissement  $k$  est variable d'un tube à l'autre, même à dimension égale et pour des tubes venant de chez le même constructeur. Il y a évidemment avantage à en choisir un pour lequel  $k$  soit le plus petit possible, la capacité en étant déterminée par les autres conditions de l'expérience.

Pour un même tube, le nombre  $k$  est d'abord variable avec le volume de liquide sur lequel on opère. Les expériences de refroidissement destinées à en fixer la valeur ayant chacune une durée de plusieurs heures, il faut éviter le plus possible d'avoir chaque fois à effectuer cette mesure, et il y a lieu d'examiner tout d'abord s'il n'est pas possible de déterminer *une fois pour toutes* le nombre  $k$ . La réponse à cette question devra être cherchée expérimentalement pour chaque tube, puisqu'ils ne sont pas identiques ; cependant tous ont des propriétés semblables et reproduiront à peu près les phénomènes que j'ai observés sur celui dont je me suis servi : les résultats que je vais donner peuvent donc être considérés comme s'appliquant à tous ces tubes.

Dans le cas du tube cylindrique, la variation avec le volume du

liquide employé est assez faible :

Volume	$k$
25 cm <sup>3</sup>	0,00107
30	105
35	111
40	121

Ces résultats sont assez imprévus, car, à égalité de surface de refroidissement, c'est pour le volume *maximum*, c'est-à-dire quand la capacité calorifique est la plus grande, que le refroidissement est *le plus rapide*. Cela tient à ce que, quelque faible que soit la conductibilité du caoutchouc qui forme le bouchon, une fraction très appréciable (probablement plus du tiers) de la chaleur perdue passe par ce bouchon. Mais elle doit, auparavant, traverser la couche d'air isolante qui le sépare du liquide. Or, quand la quantité de liquide est grande, cette couche est mince ; quand, au contraire, elle est petite, le matelas d'air plus épais diminue les pertes de chaleur<sup>(1)</sup>. Grâce à cette compensation, il est inutile de s'astreindre à mesurer exactement le volume de liquide employé, ou à employer toujours le même. En adoptant, pour des volumes compris entre 25 et 35 centimètres cubes, le coefficient  $k = 0,00108$ , on ne commettra qu'une erreur de 1/30 au plus. Une compensation analogue devant s'établir pour d'autres tubes du même type, on voit que la redétermination de  $k$  après chaque expérience sera, en général, inutile.

La constante  $k$  varie avec le temps, mais entre d'assez faibles limites, à condition qu'on n'expose pas le tube à des températures trop différentes de celle du thermostat. Voici les nombres observés :

Janvier	1907....	$k = 0,00098$
Mars	— ....	0,00105 après un séjour dans l'eau chaude
Mai	— ....	0,00099
Décembre	— ....	107
Mars	1908....	104

Une détermination suffira donc pour toute une série d'expériences, à moins qu'elle ne dure plusieurs mois.

L'influence de la température du thermostat est aussi très faible.

---

(1) J'ai vérifié que l'on retrouvait bien les résultats expérimentaux en calculant le refroidissement d'après la conductibilité de cette couche d'air et de celle du bouchon, toutes deux beaucoup plus grandes que celle du vide argenté.

Pour un même volume d'eau, j'ai trouvé :

A 12°.....	$k = 0,00090$
24°.....	0,00111

ce qui correspond à une variation de moins de  $\frac{1}{50}$  pour une différence

de 1°. Il est avantageux d'opérer à basse température : il est probable, vu le mode de construction des tubes, qu'à une température plus élevée ils perdraient une grande partie de leur pouvoir isolant.

En résumé, nous voyons que, au point de vue de la constante de refroidissement, chaque tube peut être traité comme une liqueur titrée, que l'on vérifie de loin en loin sans s'astreindre à le faire chaque fois qu'on doit s'en servir. Une seule précaution est à prendre : il faut que le bouchon soit enfoncé toujours *de la même quantité* pour que les conditions du refroidissement soient invariables. En général, pour des raisons géométriques évidentes, et aussi en raison des pertes par l'ouverture, le refroidissement d'un ballon sphérique est plus lent que celui d'un tube cylindrique. Le ballon est donc préférable dans les recherches les plus exactes. Son seul inconvénient est de demander un volume de liquide plus grand. Le coefficient  $k$  étant, pour un tube de 35 centimètres cubes, 0,0011, est pour un ballon de 100 centimètres cubes du même fabricant 0,0006, soit sensiblement la moitié.

3. CONSTANCE DU THERMOSTAT. — J'ai dit plus haut qu'il fallait dans chaque expérience, en plus de la température intérieure du mélange en réaction, noter celle du thermostat, qui n'est souvent pas suffisamment constante.

Il est possible de régler un thermostat, même de petites dimensions (10 litres), à une température très régulière, ne s'écartant pas de la moyenne de plus de 0°,003 pendant six heures consécutives. Mais il suffit de l'ouverture d'une fenêtre, ou d'un échauffement rapide de l'air de la salle, pour que les oscillations deviennent dix fois plus grandes. Or, en supposant que pendant vingt minutes la température s'abaisse ou s'élève de 0°,05, il en résultera une erreur sur la correction de 0°,0025 dans le cas où nous nous plaçons. Une pareille erreur est déjà sensible. Il est donc prudent de s'assurer du fonctionnement du thermostat. Il est, du reste, très facile de tenir compte de ces inégalités, pourvu qu'elles se produisent lentement. Enfin, la température *moyenne* du thermostat devra être connue à quelques

millièmes de degré près, une erreur de  $0^{\circ},001$ , pour une expérience durant six heures, se traduisant par une erreur de  $0^{\circ},0009$  sur la correction. Il y a encore de ce côté, comme on le voit, avantage considérable à employer un vase pour lequel le coefficient  $k$  soit le plus petit possible ; si on pouvait le rendre dix fois plus petit, la température du thermostat deviendrait presque indifférente.

4. REFROIDISSEMENT PAR L'ORIFICE. — Nous avons vu que le refroidissement spontané se faisait, pratiquement, suivant une formule exponentielle. Il est facile de montrer que ce n'est qu'une première approximation. Si le corps qui se refroidit était à une température uniforme dans tout son ensemble, la loi serait rigoureuse : mais ici une partie appréciable de la chaleur passe par le bouchon qui ferme le tube et qui forme un système à température intermédiaire ; ce bouchon a une capacité calorifique non négligeable, qui doit intervenir dans le calcul et complique la forme exponentielle de la courbe de refroidissement <sup>(1)</sup>.

Lorsque les variations de température sont lentes, il n'en résulte aucune perturbation mesurable. En effet, pour des écarts de température de  $1^{\circ}$ , nous avons vu que le refroidissement *spontané* se fait exponentiellement, à la vitesse de  $0^{\circ},003$  par minute environ, c'est-à-dire que la perte de chaleur est bien proportionnelle à la différence des températures intérieure et extérieure à moins de  $1/50$  près. Il en est encore évidemment de même lorsque, au lieu du refroidissement spontané, nous avons un échauffement produit par une réaction intérieure, pourvu que la vitesse du thermomètre *soit la même*. Ainsi, si, par suite de la réaction, la température ne monte pas de plus de  $0^{\circ},003$  par minute, l'effet de la perturbation signalée ne dépassera pas le  $1/50$  de la correction. Admettons qu'elle devienne égale au dixième pour un échauffement cinq fois plus rapide ( $0^{\circ},015$ ) et supposons que cet échauffement se maintienne pendant dix minutes ; il sera, du commencement à la fin, de  $0^{\circ},15$  ; la correction sera

$$10 \times \frac{0,15}{2} \times 0,0025 = 0^{\circ},002,$$

et l'erreur

$$0^{\circ},0002,$$

---

<sup>(1)</sup> Il n'en serait plus ainsi si à chaque instant la distribution des températures à l'intérieur du bouchon était une distribution d'équilibre correspondant à un état permanent. Une pareille distribution ne peut être réalisée ici, la face intérieure du bouchon étant à une température constamment variable.



c'est-à-dire absolument insensible. Il est vrai que peut-être cette perturbation augmente beaucoup plus vite que la vitesse d'échauffement et non proportionnellement, comme nous l'avons supposé : mais elle pourrait grandir beaucoup avant de devenir sensible, et d'ailleurs le calcul a été fait dans un cas extrême : car, l'élévation totale de température étant de  $0^{\circ},2$  à  $0^{\circ},3$  pendant toute l'expérience, il n'arrivera jamais qu'elle soit de  $0^{\circ},15$  en dix minutes.

Si l'on emploie, au lieu d'un tube cylindrique, un ballon à col étroit, les irrégularités seront encore au moins dix fois plus faibles, la masse d'eau étant trois fois plus grande, celle du bouchon trois fois plus petite, et le refroidissement en général deux fois plus lent. Il restera cependant préférable d'éviter les variations brusques de température, surtout au début.

5. INÉGALITÉS DE TEMPÉRATURE. — On peut se demander aussi si la température est uniforme dans tout le vase calorimétrique, qui *n'est pas agité* (pour ne pas nuire à la régularité du refroidissement), et, dans le cas où il y aurait entre deux points une différence permanente de température, quelle en serait l'importance.

Remarquons, d'abord, qu'il est facile de faire que le réservoir du thermomètre occupe presque toute la hauteur du liquide : la plupart des thermomètres calorimétriques ont un réservoir suffisamment long. On observera donc la température *moyenne* du liquide. Au point de vue des corrections à faire, c'est la seule qui importe : car la distribution intérieure des températures est la même à l'échauffement et au refroidissement, à moins que, par suite de la réaction, il ne se produise des différences locales plus considérables et tendant à s'accroître au lieu de s'atténuer, en raison d'une accélération de la réaction.

Celle-ci sera toujours, en effet, plus rapide dans les points les plus chauds ; mais il est facile de voir que son avance sera inappréciable. Pour une différence de  $0^{\circ},1$ , le rapport des vitesses de réaction sera, comme nous l'avons vu, compris entre 1,007 et 1,015. En prenant le nombre le plus élevé, faisant la supposition, tout à fait invraisemblable, qu'au début de l'expérience il y aura, entre deux points, cette différence de température de  $0^{\circ},1$ , et qu'il n'y aura ultérieurement entre eux aucun échange de chaleur, on trouve que, pour une réaction qui serait à moitié terminée en une heure, au point le plus froid, avec un échauffement de  $0^{\circ},1$ , au bout du même temps l'échauffement au point le plus chaud serait de  $0^{\circ},1016$ , c'est-à-dire

que la différence entre les températures des deux points aurait augmentée de  $0^{\circ},0016$  seulement. Il n'y a donc pas à craindre que la réaction s'emballé en un point déterminé.

D'autre part, dans le tube abandonné au refroidissement spontané, il ne peut pas se produire de différence de température considérable. Le refroidissement se fait en effet à la fois par la surface et par les parois, c'est-à-dire sur tout le pourtour de la masse liquide : les mouvements de convection sont très lents et la conductibilité suffit à uniformiser la température. Connaissant la perte de chaleur, qui est de  $0,41$  calorie par minute pour une surface de  $70$  centimètres carrés, et prenant pour la conductibilité de l'eau la valeur  $0,0012$ , il est facile de se rendre compte de la chute de la température dans le liquide près de la surface de refroidissement : pour une différence de température de  $0^{\circ},2$  entre le tube et le thermostat, on trouve  $0^{\circ},005$  par centimètre. Le rayon du tube étant  $1^{\text{cm}},2$ , on voit qu'il n'y aura certainement pas une différence de  $0^{\circ},01$  entre l'axe et les bords. Cette différence ne peut avoir aucun effet sur les vitesses de réaction. *Les résultats sont donc absolument indépendants des inégalités de température dans le tube.*

6. RETARD DU THERMOMÈTRE. — La paresse du thermomètre, qui met toujours un certain temps (d'ailleurs très variable d'un instrument à l'autre) à se mettre en équilibre avec le milieu ambiant, est ici particulièrement gênante. On peut chercher à la corriger d'après le procédé indiqué par Richards, Henderson et Forbes<sup>(1)</sup>, en établissant le rapport qui existe entre la vitesse de montée du thermomètre à un instant donné et son retard au même instant. Mais les nombres ainsi obtenus sont très variables suivant qu'on agite ou non le thermomètre dans le liquide.

Il est bien préférable de déduire cette donnée de la marche du thermomètre pendant les deux premières minutes. En effet, nous n'étudions ici que des réactions assez lentes pour donner, pendant les premières minutes, des élévations de température identiques. A la fin de la première et à la fin de la deuxième minute, le retard du thermomètre sera le même : la différence des deux lectures donnera l'échauffement réel. En le comparant à l'échauffement observé pendant la première minute, on aura le retard du thermomètre, ce qui permettra de calculer les corrections pour le reste de l'expérience en

---

(1) *Zeit. physik. Ch.*, t. LII, p. 351 : 1905.

admettant la proportionnalité des retards aux vitesses. Cette proportionnalité n'étant pas rigoureuse, il conviendra de ne pas dépasser la vitesse d'ascension de  $0^{\circ},01$  par minute : le retard est alors, pour un thermomètre Baudin, de  $0^{\circ},004$  en moyenne environ et l'erreur possible inférieure aux erreurs de lecture. Une réaction exponentielle donnant au début un échauffement de  $0^{\circ},01$  par minute, et en tout  $0^{\circ},20$ , est achevée à moitié après quinze minutes : or il n'y a guère de procédé qui permette de suivre une réaction assez vive. La méthode thermochimique n'est donc pas, en cela, inférieure aux autres.

7. VÉRIFICATION EXPÉRIMENTALE DE LA MÉTHODE DE CALCUL DES CORRECTIONS. — Enfin, pour lever les derniers doutes sur la légitimité de la méthode employée pour calculer les corrections, voici les résultats de deux expériences ayant consisté à intervertir le même poids de sucre, dans des conditions aussi différentes que possible.

Dans la première, l'échauffement observé, a été  $0^{\circ},027$ , la correction  $+ 0^{\circ},151$ , la durée onze heures : il y avait, dès l'origine, un *excès* de température de  $0^{\circ},110$ , et les corrections ont été 5 fois plus fortes que l'effet principal.

Dans la seconde : échauffement observé,  $0^{\circ},199$ ; correction,  $- 0^{\circ},025$ ; durée, huit heures : la température initiale était *trop basse* de  $0^{\circ},180$ , et les corrections ont été très faibles (voir note suivante).

L'intervention de 1 gramme de sucre dégage, en calories :

D'après la première expérience.....	13,9
— seconde — .....	14,1

Ces nombres sont pratiquement identiques. Les réactions ont été très lentes, les vitesses d'échauffement maxima  $0^{\circ},003$  et  $0^{\circ},002$  par minute.

8. DIMINUTION DE LA CORRECTION. — Il est possible, dans un grand nombre de cas, de diminuer beaucoup l'importance de la correction de perte de chaleur. Il suffit pour cela de choisir la température initiale de façon que la température *finale* soit égale à celle du thermostat. De cette façon les plus grands écarts de température se produisent au début et non à la fin de l'expérience, et comme, au début, la réaction se fait en général beaucoup plus vite, ces écarts se maintiennent moins longtemps, et les corrections sont beaucoup plus faibles. Il est vrai qu'il est très difficile d'obtenir l'égalité exacte entre la température finale et celle du thermostat : mais il suffira de

s'en rapprocher pour que les corrections tombent, par exemple, à la moitié ou au tiers de leur valeur.

On peut y arriver par deux moyens : soit en introduisant le mélange dans le tube à double paroi, avant qu'il soit échauffé au degré du thermostat ; soit, ce qui est plus facile, en laissant le thermostat se refroidir au degré voulu, mettant l'opération en train et laissant ensuite le thermostat se réchauffer. Dans l'un et dans l'autre cas, on aura une perturbation à l'origine, le réchauffement ne se faisant pas dans les conditions normales ; on pourra donc s'attendre, pour les premiers nombres, à quelques irrégularités de l'ordre du millième de degré. Mais, si l'on désire observer surtout la fin de l'opération, le procédé permettra de la suivre avec une beaucoup plus grande précision.

Il faut seulement remarquer que, au début de l'opération, le système tend à se réchauffer spontanément et non plus à se refroidir. Ce réchauffement se fait encore suivant une exponentielle ; mais la constante n'est plus la même. Soit  $k$  la constante de refroidissement,  $k'$  la constante de réchauffement ; j'ai trouvé :

Tube de 35 centimètres cubes.....	$k = 0,00102$	$k' = 0,00096$
Ballon de 100 centimètres cubes..	$0,00062$	$0,00060$

La différence est probablement attribuable à la convection par l'air entre le liquide et le bouchon. Quoi qu'il en soit, les deux couches de refroidissement et de réchauffement ne se raccordent pas comme il semblerait qu'elles dussent le faire, et il en résulte une incertitude sur le coefficient à appliquer, dans le cas de très faibles différences de température de l'un ou de l'autre sens.

La différence est assez faible  $\left(\frac{1}{17} \text{ et } \frac{1}{30}\right)$  pour pouvoir être pratiquement négligée : on prendra le coefficient moyen, qui n'est certainement pas inexact de plus de  $\frac{1}{34}$  et  $\frac{1}{60}$ . Avec le ballon, pour un excès de  $0^{\circ},1$  maintenu pendant dix heures, la correction est :

Avec $k$ .....	$0^{\circ},0842$
$k'$ .....	$0^{\circ},0814$
$\frac{k + k'}{2}$ .....	$0^{\circ},0828$

L'erreur, avec le coefficient moyen, est inférieure à  $0^{\circ},0015$  en tout

cas. Elle est, en valeur absolue, trois fois plus grande pour le tube : il y a donc encore ici avantage à l'abandonner pour des recherches de précision.

MESURES ABSOLUES. — La même méthode est évidemment applicable, sans aucune modification, aux mesures de calorimétrie pure, c'est-à-dire aux déterminations de chaleurs totales de réactions, qu'elle rend possibles pour de très petits volumes de liquides.

La seule difficulté qu'elle présente est dans la détermination de la valeur en eau du vase calorimétrique, détermination qui n'est pas possible ici par les procédés ordinaires. On peut l'effectuer en produisant, dans le tube, une réaction dégageant une quantité de chaleur connue : par exemple, en y catalysant un poids déterminé d'eau oxygénée pure (Perhydrol de Merck), dont la chaleur de décomposition est de  $21^{\text{cal}}$ , 7 d'après Berthelot.

On peut encore déterminer cette valeur d'après les dimensions géométriques du vase. L'épaisseur des parois peut être déterminée en mesurant la distance entre une pointe appliquée à la surface du verre et son image par réflexion dans la couche argentée : l'erreur comise ne dépasse pas 20/0. Pour un ballon contenant 100 centimètres cubes d'eau, une erreur de 10 grammes sur le poids du ballon intérieur correspondrait à une erreur de 2 0/0 sur la capacité calorifique totale : il ne serait donc pas très difficile de connaître cette capacité à 10/0 près.

Les deux procédés donnent des résultats suffisamment concordants : pour le tube, avec 35 centimètres cubes d'eau, j'ai trouvé :

Par les dimensions.....	42 grammes
Par la décomposition de $\text{H}^2\text{O}^2$ .....	41 —

Je n'ai pas fait la comparaison pour le ballon.

#### RÉSUMÉ.

La discussion des causes d'erreur, que nous venons de faire, montre que, pour des réactions de durée comprise entre une heure et dix heures, et produisant une élévation de température comprise entre  $0^{\circ},2$  et  $0^{\circ},3$ , il sera possible d'avoir à tout moment la température corrigée (celle que l'on observerait si le système était thermiquement isolé) avec une erreur maxima de :

$0^{\circ},005$	pour un volume de	30 centimètres cubes ;
$0^{\circ},003$	—	100 —

Les nombres représentant les constantes de réaction seront constants à :

$$\begin{array}{rcl} 4 \text{ 0/0} & \text{près pour} & 30 \text{ centimètres cubes;} \\ 2 \text{ 0/0} & \text{—} & 100 \quad \text{—} \end{array}$$

Les mesures absolues seront exactes à :

$$\begin{array}{rcl} 5 \text{ 0/0} & \text{près pour} & 30 \text{ centimètres cubes;} \\ 2,5 \text{ 0/0} & \text{—} & 100 \quad \text{—} \end{array}$$

Ces nombres sont fixés, d'ailleurs, beaucoup plus par les imperfections du thermomètre à mercure que par un vice essentiel de la méthode. L'emploi d'un thermomètre à résistance de platine, du modèle de ceux que l'on emploie en calorimétrie ordinaire, et donnant le millième de degré, permettrait soit une précision plus grande, soit l'extension de la méthode à des réactions plus rapides ou plus lentes encore (plusieurs jours).

D'autre part, on obtiendrait aussi des résultats meilleurs en réduisant autant que possible, par une construction appropriée, l'orifice du ballon — par exemple en disposant des tubes concentriquement, — ou bien en prenant, au lieu d'un double ballon, un ballon à triple paroi argentée, comme il s'en trouve déjà dans le commerce. Telle que je l'ai décrite, la méthode m'a rendu de grands services dans une étude qui ne demandait pas une grande précision, et je n'ai pas cherché à la perfectionner : je ne crois pas qu'on puisse le faire sans adopter l'une ou l'autre des deux améliorations que je viens d'indiquer.

APPLICATIONS. — Il n'existe presque aucune restriction à l'emploi de la méthode calorimétrique appliquée aux réactions lentes et aux réactions diastasiques. Tout d'abord, elle ne demande presque aucun appareil spécial, les tubes de d'Arsonval-Dewar étant d'un usage courant dans tous les laboratoires. Elle est applicable à toutes les températures, au besoin sous toutes les pressions, soit à la mesure des quantités de chaleur, soit à l'étude de la marche des réactions : tous les mélanges liquides peuvent être étudiés, même colorés, opaques ou troubles, quelle qu'en soit la complexité, même si ces mélanges ont des constituants volatils ou altérables à l'air. Enfin, la nature chimique particulière de la réaction étudiée n'intervient pas : elle peut être oxydante, réductrice, catalysante, hydrolysante, racémisante, etc..., à la seule condition qu'elle dégage une quantité de chaleur appréciable.

Les mesures sont bonnes quand l'échauffement total atteint 0°,2, c'est-à-dire quand le dégagement de chaleur est de 200 calories par litre, ou par molécule en solution normale. Or c'est là un chiffre extrêmement faible.

La neutralisation d'un acide par une base dégage....	14 000 calories <sup>(1)</sup>
La décomposition de l'eau oxygénée.....	21 700 —
La saponification de l'éther acétique par la potasse..	12 000 —
L'hydrolyse du saccharose.....	4 800 —
La multirotation du lévulose.....	— 800 — <sup>(2)</sup>
L'oxydation de l'aldéhyde en acide acétique.....	66 600 —
— de l'hydroquinone en quinone.....	29 000 —
L'hydrolyse de l'amidon C <sup>6</sup> H <sup>10</sup> O <sup>5</sup> .....	420 — <sup>(2)</sup>
L'isomérisation réciproque de la pyrocatechine, résorcine et hydroquinone.....	1 200, 1 500 et 2 700 —

Il faut noter cependant comme donnant des nombres plus petits :

La multirotation du maltose.....	< 50 calories <sup>(2)</sup>
— du lactose.....	30 —
— du dextrose.....	100 —

Encore faudrait-il être sûr que ces nombres sont exacts, ce qui semble peu probable, vu la difficulté des mesures d'après les anciennes méthodes, pour lesquelles je renvoie aux travaux de Brown et Pickering (*loc. cit.*), Berthelot <sup>(3)</sup>, Petit <sup>(4)</sup>, Bouffard <sup>(5)</sup>, Brown <sup>(6)</sup>. Je rappellerai seulement que Berthelot a dû renoncer à mesurer directement les chaleurs de transformation des divers glucoses les uns dans les autres, à *peine supérieures aux erreurs d'expérience*, et que Brown, pour étudier la chaleur de fermentation du maltose, a employé un calorimètre formé d'une cuve de 60 hectolitres, recouverte d'une paroi de bois de 2<sup>cm</sup>,5 d'épaisseur. Malgré ces dimensions, il n'a pu obtenir qu'une précision probablement bien inférieure à celle que permet d'avoir un simple tube à double paroi de 30 centimètres cubes.

(1) Tables de Landolt et Börnstein.

(2) BROWN et PICKERING, *loc. cit.*

(3) *Ann. Ch. Phys.* (7), t. VII, p. 51.

(4) *Comptes Rendus*, **134**, p. 111; 1902.

(5) *Comptes Rendus*, **121**, p. 337; 1893.

(6) *Abstr. Chem. Soc.*, t. LXXX, p. 304; 1901.