Ce sont là des étapes du progrès dues à de nouvelles méthodes, à de nouvelles armes que les différentes branches de la science se fournissent réciproquement. La lumière du jour nous a appris à connaître, par son spectre, la composition, et par la polarisation, la constitution moléculaire des corps. La lumière x nous a révélé la disposition des atomes dans les molécules et dans les cristaux, et des rayons plus forts encore, les rayons alpha, nous ont permis de battre une brèche dans la citadelle considérée comme inexpugnable de l'atome!

Quelle nouvelle lumière, quelle nouvelle énergie nous éclairera le domaine des phénomènes vitaux? Mais quelle qu'elle soit, elle ne sera toujours qu'un outil de l'énergie la plus précieuse et la plus rare, celle qui se manifeste dans le cerveau du savant, du chercheur, d'un Marcelin Berthelot.

M. Berthelot et la thermochimie.

Par **Gustave Faber.**

Tout comme le chapitre de la synthèse organique, celui de la thermochimie [1]) porte en sous-titre le nom de Marcelin Berthelot. Berthelot n'est pas le fondateur de la thermochimie. Avant lui Lavoisier et Laplace, Favre et Silbermann, Regnault, Hess, J. Thomsen avaient appliqué la calorimétrie à l'étude des phénomènes chimiques. Hess et Thomsen avaient déjà énoncé des principes de thermochimie qui ont été généralisés et précisés dans la suite par Berthelot. Mais, s'il faut se hasarder à assigner des rangs, la première place parmi les thermochimistes revient, sans contredit, à Berthelot, la seconde à J. Thomsen.

L'importance de l'œuvre accomplie par Berthelot dans le domaine de la thermochimie a été mise en lumière dans l'adresse lue au nom de la Société Chimique Allemande, en 1901, à l'occasion du cinquantenaire scientifique de Berthelot:

---

[1]) La thermochimie est cette partie de la chimie qui s'occupe des variations d'énergie dont sont accompagnés les phénomènes chimiques. Elle donne à ces variations une expression calorimétrique. Nous emploierons, comme unité, la petite calorie, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à 1 gr d'eau pour l'amener de 0° à 1°.

Les données thermochimiques sont rapportées à des quantités qui représentent l'atome-gramme ou la molécule-gramme, c'est-à-dire le poids atomique resp. le poids moléculaire exprimé en grammes.

« . . . . . .
C'est proprement de gigantesque que nous devons qualifier le travail que vous avez consacré pendant près de quarante années à la thermochimie; car, indépendamment des méthodes accomplies qu'elle vous doit et qui ont atteint, avec l'invention de la bombe calorimétrique, le plus haut point d'exactitude, la majorité des données qui se trouvent réunies dans votre monumentale Thermochimie sont dues à vous et à vos élèves.» [2]) Cette adresse est signée de J. H. van't Hoff, E. Fischer, A. Pinner, W. Will.

Dans la vie de Berthelot la période de 1869 à 1885 a été consacrée presque exclusivement à des travaux de thermochimie.

Mais déjà pendant les premières années de sa carrière scientifique Berthelot s'était occupé de problèmes thermochimiques. En poursuivant ses recherches sur la synthèse de l'acide formique à partir de l'oxyde de carbone, il avait été frappé par la lenteur de la réaction. Dans la suite, il reconnut que la chaleur de combustion de l'acide formique était supérieure à la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone, son générateur. Il en conclut que la synthèse de l'acide formique absorbe de la chaleur. Ainsi il fut amené à distinguer deux catégories de réactions chimiques: les unes exothermiques, qui libèrent de la chaleur en se produisant; les autres endothermiques, qui se font avec absorption de chaleur.

En 1865, Berthelot commença, au Collège de France, ses conférences sur la thermochimie qu'il a continuées ensuite presque sans interruption jusqu'en 1898. La même année parut son premier mémoire sur la thermochimie, mémoire purement théorique.

Ce fut en 1869 seulement qu'il commença à publier les résultats de ses expériences thermochimiques et à exposer les considérations théoriques ainsi que les conclusions qu'il en déduisait. Dans l'histoire de la thermochimie l'année 1869 est encore mémorable par le fait qu'alors le Danois J. Thomsen reprit, après une interruption de quinze ans, la série de ses publications sur la thermochimie. C'est à partir de cette date que, grâce aux travaux de Berthelot et de Thomsen, la thermochimie prit cet essor prodigieux qui en a fait une des parties les plus importantes et, on peut dire, les plus passionnantes de la chimie. L'émulation qui animait ces

---

[2]) Un grand nombre de chercheurs se groupèrent, en effet, autour de Berthelot pour s'initier aux mesures calorimétriques et devinrent ses collaborateurs. Citons parmi les Français: Ditte, Sabatier, Guntz, de Forcrand, Matignon, Delépine, Landrieux, et parmi les Etrangers: Louguinine, Chroustschoff, Ilosway, Stohmann, Werner.

deux hommes [3]) amena une surveillance réciproque qui eut pour effet de donner à leurs mesures un degré de précision qui n'avait jamais été atteint auparavant et qui n'a pas été dépassé dans la suite. L'exactitude de leurs données expérimentales a subi victorieusement l'épreuve du temps.

Tous les travaux thermochimiques de Berthelot tendent vers la solution d'un problème d'une très haute importance: la mesure de cette force indéterminée, pour ainsi dire occulte, des atomes qu'on désigne par «affinité». Comme Lord Kelvin il pensait que si nous pouvons mesurer ce dont nous parlons et l'exprimer par un nombre, nous savons quelque chose de notre sujet; que sans cette possibilité «nos connaissances sont d'une bien pauvre espèce et bien peu satisfaisantes». Reprenant une conception énoncée déjà par Lavoisier, il proclama qu'il doit exister une relation directe entre l'affinité et les quantités de chaleur mesurables dégagées dans les réactions. Déterminer l'affinité de deux corps simples revenait donc à mesurer le nombre de calories dégagé lors de leur combinaison.

Les données numériques dont on disposait à cette époque étaient peu nombreuses et en partie incertaines. Berthelot n'hésita pas «à entreprendre le vaste système d'expériences nécessaires pour établir la nouvelle science sur des fondements plus solides.» — «Ces expériences,» dit-il, m'ont occupé pendant seize ans; depuis 1869 surtout, elles ont pris presque tous mes moments. J'en ai publié les résultats dans les Annales de Chimie et de Physique où leur description occupe plus de deux mille pages.»[4]) (Essai de Mécanique chimique; préface, p. X.)

---

[3]) «A ces deux savants on peut appliquer l'ancien proverbe que les extrêmes se touchent. Berthelot avait passé par l'enseignement classique; il était, par conséquent, humaniste et philosophe. Thomsen était ingénieur, sorti de l'Ecole Polytechnique de Copenhague, sans avoir fait d'humanités avant d'y entrer. On comprend que ces deux esprits, si différemment formés, eussent eu, pour commencer, quelque peine à s'entendre. De plus, tous les deux étaient des entêtés — s'il est permis de s'exprimer ainsi — Berthelot pourtant moins que Thomsen. Aussi Berthelot eut-il le beau geste d'aller à Copenhague faire la connaissance personnelle de son émule. L'effet en a été ce qu'il devait être entre deux savants éminents. (Eyvind Bœdtker, Professeur à la Fac. des Sciences. Oslo. — Chimie et Industrie. Vol. 18. 1927.)

[4]) C'est ce qui a fait dire à un chimiste contemporain, Cahours, en manière de plaisanterie bienveillante: Voilà depuis vingt ans qu'il

Plus tard, Berthelot devait encore consacrer de nombreuses recherches à la thermochimie; il eut besoin, en effet, d'un très grand nombre de données numériques pour répondre aux critiques dont fut l'objet son principe du travail maximum.

Avec le concours de ses collaborateurs il obtint ainsi un nombre immense de données portant sur l'infinie variété des substances minérales et des substances organiques et sur les phénomènes les plus divers: fusion, dissolution, vaporisation, synthèse, combustion, substitution etc. Quand, à l'âge de 70 ans, il réunit dans sa «Thermochimie» l'ensemble des données établies par lui et ses collaborateurs ainsi que celles fournies par les savants étrangers, il se donna la peine de refaire tous les calculs sur la base des expériences décrites dans les publications afférentes.

Au cours de ses travaux Berthelot fut amené à perfectionner les procédés calorimétriques alors en usage. Citons d'abord les moyens employés pour réduire la correction de refroidissement, cauchemar de tous ceux qui s'occupaient de mesures calorimétriques: enveloppe d'eau de son calorimètre et agitation mécanique, qui régularisent le refroidissement; emploi de thermomètres sensibles au deux-centième de degré, ce qui permettait d'effectuer les expériences avec des écarts de température ne dépassant pas un à deux degrés.

Ensuite, Berthelot créa des chambres à réaction bien appropriées aux différents problèmes qu'il se proposait d'étudier. Celle qu'il employa pour mesurer les chaleurs de vaporisation est restée classique par son élégance et sa simplicité.

Les procédés employés pour la détermination des chaleurs de combustion laissaient beaucoup à désirer. La combustion qui se faisait dans un courant d'oxygène exigeait un temps très long et, par suite, comportait une correction notable. De plus, elle n'était jamais complète, ce qui donnait lieu à des erreurs considérables, surtout quand il s'agissait de matières fixes qui ne s'enflamment pas aisément, telles que les sucres, l'acide tartrique, l'albumine. Berthelot réussit à écarter ces difficultés en opérant les combustions dans de l'oxygène comprimé, à volume constant et d'une façon totale et instantanée. La «bombe calorimétrique» qu'il construisit à cette fin se compose d'un récipient et d'un couvercle en acier épais. Ces deux parties sont nickelées à leur surface exté-

---

publie la même chose. — Raoult nous a donné le même exemple de patience et de persévérance dans un seul et même ordre de recherches: pendant 22 ans il s'est livré à des mesures cryoscopiques pour démontrer l'exactitude de ses lois des solutions.

rieure et doublées intérieurement avec une matière inoxydable, telle que le platine, l'or, ou l'émail.[5])

Le récipient est construit de façon à pouvoir résister à une pression de 250 à 300 atmosphères; sa capacité varie de 200 à 250 cm³ pour la combustion de gaz, de 350 à 600 cm³ pour la combustion de matières solides ou liquides.

La substance (solide ou liquide) est suspendue dans une nacelle en platine et l'oxygène introduit sous une pression de 20 à 25 atmosphères. La bombe est immergée dans l'eau; puis la combustion est amorcée par l'incandescence électrique d'un fil d'allumage en fer dont la chaleur de combustion sera déduite.

La bombe calorimétrique n'est pas restée un appareil purement scientifique; elle est devenue un instrument de mesure indispensable pour la détermination de la valeur calorifique d'un combustible et par conséquent de sa valeur commerciale. Les mesures effectuées avec la bombe calorimétrique servent à établir les bilans calorifiques des fours industriels.

Les données numériques établies par Berthelot lui ont permis d'énoncer trois principes, connus sous le nom de Principes de thermochimie.

Ce sont: 1. Le principe des travaux moléculaires.
2. Le principe de l'état initial et de l'état final.
3. Le principe du travail maximum.

Principe des travaux moléculaires.

Enoncé: La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.

Signification: Considérons la combinaison du carbone solide avec l'oxygène gazeux, c'est-à-dire la combustion du carbone solide, représentée par l'équation suivante:

$$C_2 + 2O_2 = 2CO_2$$

Une molécule de carbone se combine à deux molécules d'oxygène pour former deux molécules d'anhydride carbonique. Au cours de la combustion s'accomplissent les travaux ci-après spécifiés.

1. Travail de gazéification du carbone qui, étant solide à l'origine, existe à l'état gazeux dans les molécules de l'anhydride car-

[5]) Modification proposée par Mahler pour rendre la bombe moins coûteuse.

bonique. Ce travail absorbe une quantité de chaleur exprimée par c_1 calories ($-c_1$).

2. Travail de dissociation de la molécule de carbone, dont les atomes sont disjoints et répartis sur les deux molécules d'anhydride carbonique. Il y a absorption de c_2 calories ($-c_2$).

3. Travail de dissociation de chacune des deux molécules d'oxygène. Les deux atomes d'oxygène, liés d'abord l'un à l'autre, deviennent libres pour un temps très court et se fixent ensuite directement sur un atome de carbone. Ce travail absorbe c_3 calories ($-c_3$).

4. Travail chimique de combinaison des atomes d'oxygène avec les atomes de carbone. Il y a, cette fois-ci, dégagement de C calories ($+C$).

La quantité de chaleur dégagée ou absorbée $= -c_1 - c_2 - c_3 + C$.

Si C est plus grand que la somme des autres termes, la réaction est exothermique; dans le cas contraire, elle est endothermique. Dans la combustion de 12 gr de carbone amorphe il y a dégagement de 97 650 calories.

Si une réaction est accompagnée d'un changement de volume, le système des corps mis en présence subit, en dehors de la chaleur dégagée ou absorbée, une variation de son énergie par suite du fait qu'un travail extérieur doit être fourni contre la pression atmosphérique, dans le cas d'une augmentation de volume, ou est fourni par celle-ci, dans le cas d'une diminution de volume.

Si on dissout p. ex. 1 atome-gramme de zinc, soit 65.4 gr, dans de l'acide sulfurique étendu, à la température de 20°, il se dégage 34 200 calories. Une molécule-gramme d'hydrogène, soit 2 gr ou 22.39 litres, est mise en liberté; en refoulant l'air, elle fournit un travail dont la valeur calorimétrique est de 586 calories. La diminution de l'énergie intérieure du système zinc-acide sulfurique, appelée encore effet thermique total ou tonalité thermique, est donc égale à $34200 + 586 = 34786$ calories.

Dans la combustion de 2 gr d'hydrogène avec 16 gr d'oxygène donnant lieu à la formation de 18 gr d'eau (liquide) le travail extérieur est négatif parce qu'il y a diminution de volume. La chaleur dégagée est de 68400 calories; la valeur calorimétrique du travail est de 880 calories (à la température de 20°). L'effet thermique total est donc: $68400 - 880 = 67520$ calories.

On voit que même pour les réactions qui sont accompagnées de l'apparition ou de la disparition de gaz, la valeur calorimétrique du travail extérieur est voisine des erreurs d'expérience. Pour les systèmes dans lesquels les corps qui réagissent entre eux et ceux qui sont produits par la réaction sont tous à l'état liquide ou à l'état

solide, qui ne subissent donc que des variations de volume très faibles, le travail extérieur peut être négligé complètement. Dans ce cas l'effet thermique total et la chaleur dégagée ou absorbée sont pratiquement égaux.

La chaleur dégagée ou absorbée dans une réaction a encore une autre signification. Elle est égale à la somme des chaleurs de formation [6]) des corps qui prennent naissance moins la somme des chaleurs de formation des corps qui disparaissent dans la réaction. C'est en se basant sur cette définition qu'on peut trouver par le calcul la chaleur de formation de tel ou tel corps. On sait, p. ex., que l'action d'une molécule-gramme d'acide chlorhydrique dissous sur une molécule-gramme de soude caustique dissoute dégage 13 700 calories. Connaissant les chaleurs de formation de l'acide chlorhydrique dissous, de la soude caustique dissoute et de l'eau, on peut calculer celle du chlorure de sodium dissous.

$$HCl + NaOH = NaCl + H_2O + 13\,700 \text{ calories.}$$
$$39\,400 \quad 112\,500 \quad x \quad 68\,400$$

$$13\,700 = x + 68\,400 - (39\,400 + 112\,500)$$
$$x = 97\,200 \text{ calories.}$$

Principe de l'état initial et de l'état final.

Enoncé: Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques, capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système: la quantité de chaleur dégagée ou absorbée, par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soit la nature et la suite des états intermédiaires.

Ce principe avait été énoncé déjà en 1840 par Hess, à Saint-Pétersbourg, en d'autres termes, sous le nom de «Loi de la constance des sommes de chaleur». Mais il paraît que cette loi n'ait été déterrée qu'une dizaine d'années après que Berthelot eut établi son 2° principe.

Signification: On part d'un état initial constitué par 1 molécule-gramme, soit 17 gr, de gaz ammoniac et 1 molécule-gramme, soit 36,5 gr, d'acide chlorhydrique gazeux. L'état final auquel on

[6]) Par chaleur de formation d'un corps on entend la chaleur dégagée ou absorbée lors de la formation du corps à partir des éléments qui le constituent.

veut arriver est représenté par une solution diluée contenant 53,5 gr de chlorure d'ammonium.

Pour passer de cet état initial bien défini à l'état final bien défini deux chemins se présentent.

A. On combine d'abord les deux gaz; on obtient 53,5 gr de chlorure d'ammonium solide, avec dégagement de 42 100 calories.

Le chlorure d'ammonium est ensuite dissous dans de l'eau prise en excès; il y a absorption de 3900 calories.

Chaleur dégagée: 42 100 — 3 900 = 38 200 calories.

B. Chaque gaz est dissous séparément dans l'eau; il y a dégagement de 8 400 calories pour l'ammoniac et de 17 300 calories pour l'acide chlorhydrique. Les deux solutions sont ensuite réunies; il y a formation de 53,5 gr de chlorure d'ammonium dissous avec dégagement de 12 300 calories.

Chaleur dégagée: 8 400 + 17.300 + 12 300 = 38 000 calories.

La concordance entre les deux sommes est très grande.

Importance du principe de l'état initial et de l'état final.

Ce principe permet d'établir par le calcul des chaleurs de réaction et autres que l'expérience ne peut pas atteindre. Il existe, d'autre part, un grand nombre de réactions qui ne se prêtent pas à des mesures calorimétriques; tantôt, il est difficile de les amorcer, tantôt, elles sont trop lentes à s'accomplir, ce qui donne lieu à des pertes de chaleur considérables par suite du rayonnement; souvent il y a des réactions secondaires qui se superposent à la réaction qu'on veut étudier. Dans ces cas il est presque toujours possible d'arriver au but par un détour, en se servant de réactions intermédiaires.

Ainsi, il est impossible de mesurer directement la chaleur de formation de l'acide iodhydrique parce que ses constituants, l'hydrogène et l'iode, se combinent difficilement et avec une extrême lenteur. Mais il est facile, au moyen de réactions intermédiaires, de déterminer la chaleur de décomposition de l'acide iodhydrique; or, celle-ci est égale à la chaleur de formation, mais de signe contraire. Voici la série des opérations qu'il faudra effectuer. On part de l'acide iodhydrique gazeux qu'on dissout dans l'eau. On neutralise par la soude caustique. L'iodure de sodium ainsi obtenu est traité par le chlore; l'iode est mis en liberté en même temps qu'il se forme du chlorure de sodium. Celui-ci est employé à produire de l'acide chlorhydrique qui, lui, est décomposé en hydrogène libre et en chlore. En somme, on part donc de l'acide iodhydrique pour aboutir à ses deux constituants libres, en passant par toute une série de réactions pour lesquelles on possède toutes les données calorimétriques.

Berthelot a déduit du second principe un certain nombre d'énoncés qui sont d'une très grande utilité. En voici deux qui sont particulièrement importants.

«Si l'on opère deux séries de transformations, en partant de deux états initiaux distincts pour aboutir à un même état final, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité dégagée ou absorbée lorsqu'on passe de l'un de ces états initiaux à l'autre.»

«Si l'on opère deux séries de transformations en partant d'un même état initial pour aboutir à deux états finaux différents, la différence entre les quantités de chaleur dégagées dans les deux cas sera précisément la quantité dégagée ou absorbée lorsqu'on passe de l'un de ces états à l'autre.»

Voici quelques applications du premier de ces énoncés.

Pour trouver la chaleur de formation de l'anhydride sulfurique, qui ne peut pas être déterminée par voie directe, on réalise les deux cycles suivants.

A. 1. Une molécule-gramme d'anhydride sulfurique est mise en présence d'un excès d'eau; il y a dégagement de 41 100 calories.

2. On ajoute une molécule-gramme d'oxyde de plomb; il se produit une molécule-gramme de sulfate de plomb insoluble, avec dégagement de 23 300 calories.

$$\text{Somme} = 41\,100 + 23\,300 = 64\,400 \text{ calories.}$$

B. 1. On fait réagir ensemble un atome-gramme de soufre, trois atomes-grammes d'oxygène et une molécule-gramme d'oxyde de plomb, ce qui donne lieu à la formation d'une molécule-gramme de sulfate de plomb, avec dégagement de 165 500 calories.

2. On jette le sulfate de plomb dans de l'eau; il n'y a aucun effet thermique, parce que le sulfate est insoluble (0 calories).

$$\text{Somme} = 165\,500 + 0$$

La différence entre ces deux sommes de chaleur provient de ce que l'état initial n'a pas été le même. Dans le premier cas on est parti de l'anhydride sulfurique tout formé, dans le second de ses constituants libres. La différence 165 500 — 64 400, soit 101 100 calories, correspond à la chaleur de formation de l'anhydride sulfurique.

C'est encore en se basant sur le même énoncé qu'on peut calculer les différences d'énergie entre le charbon de bois, le graphite et le diamant. On transforme ces trois variétés de carbone (états initiaux différents) en anhydride carbonique (état final identique).

Les chaleurs de combustion sont, par atome-gramme,

pour le charbon de bois . . 97 650 calories.
» le graphite . . . . . 94 810 »
» le diamant . . . . . 94 310 »

Les différences sont de 2840 et de 500 calories. Donc, la transformation d'un atome-gramme de carbone amorphe en un atome-gramme de graphite dégagerait 2840 calories; la transformation d'un atome-gramme de graphite en un atome-gramme de diamant dégagerait 500 calories.

Voici une autre conséquence du Principe de l'état initial et de l'état final: La chaleur de combustion d'un composé est égale à la chaleur que dégagerait la combustion des éléments qui le composent, diminuée ou augmentée de la chaleur de formation du composé, suivant qu'il est exothermique ou endothermique. Ainsi, la chaleur dégagée par la combustion d'une molécule-gramme de méthane (CH_4) est égale à la somme des quantités de chaleur dégagées par la combustion d'un atome-gramme de carbone et de deux molécules-grammes d'hydrogène, moins la chaleur de formation du méthane. Cet énoncé a permis à Berthelot de redresser des erreurs qui avaient été commises par ses prédécesseurs dans le calcul de la chaleur animale. Il permet encore de calculer la chaleur de formation des corps.

Principe du travail maximum (appelé encore Principe de Berthelot).

C'est le plus important des trois principes de thermochimie. Il permet la prévision des réactions chimiques. Berthelot l'a considéré comme le principe fondamental de la mécanique chimique et comme le troisième principe de la thermodynamique. [7])

Alors que les deux premiers principes de thermochimie n'ont donné lieu à aucune objection, le principe du travail maximum qui,

[7]) Voici une des façons d'énoncer les deux premiers principes de la thermodynamique.

1er principe: Il est impossible de construire une machine mécanique idéale, c'est-à-dire capable de créer continuellement de la chaleur ou du travail extérieur.

2e principe: Il est impossible de construire une machine calorifique idéale, c'est-à-dire capable de transformer continuellement la chaleur de son entourage en travail extérieur.

D'après le théorème de la chaleur formulé par Nernst, le 3e principe de la thermodynamique peut être énoncé comme suit: Il est impossible de construire une machine frigorifique idéale, c'est-à-dire capable d'enlever à un corps toute sa chaleur et de l'amener à la température du zéro absolu.

d'après la forme de son énoncé, aurait pu être appelé plutôt principe de la chaleur maxima, a soulevé des discussions souvent passionnées.

En 1853, Thomsen avait formulé le principe que voici: Toute réaction chimique simple ou complexe, donne lieu à un dégagement de chaleur.

En 1869, Berthelot énonça la même idée: Toute réaction chimique produit les corps qui dégagent en se formant la plus grande quantité de chaleur. Ou encore: De toutes les réactions possibles entre les corps d'un système chimique il se produit toujours celle qui dégage le plus de chaleur.

Signification: Quand l'hydrogène se combine à l'oxygène, celui-ci se trouvant en quantité suffisante, il pourrait se produire de l'eau ou de l'eau oxygénée.

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$
$$2H_2 + 2O_2 = 2H_2O_2$$

La première de ces réactions dégage le plus de chaleur: 68 400 calories pour une molécule-gramme d'eau contre 47 300 calories pour une molécule-gramme d'eau oxygénée. C'est elle qui se produit. Le bioxyde d'azote mis en présence de l'oxygène, peut, théoriquement, se transformer en anhydride azoteux ou en peroxyde d'azote.

$$2NO + O = N_2O_3$$
$$2NO + 2O = N_2O_4$$

Or, à l'air le bioxyde d'azote se transforme spontanément en peroxyde; ce corps se forme, à partir du bioxyde, avec un dégagement de chaleur plus considérable que l'anhydride azoteux.

Le chlore peut chasser l'iode de sa combinaison avec le sodium (réaction exothermique); la réaction inverse n'a pas lieu (réaction endothermique).

La formation de l'anhydride hypochloreux à partir du chlore et de l'oxygène est impossible à réaliser (réaction endothermique); elle est possible à partir du chlore et de l'oxyde de mercure (réaction exothermique).

L'acide bromhydrique gazeux ne peut pas agir sur l'iodure d'argent solide, avec formation d'acide iodhydrique et de bromure d'argent solide, parce que la réaction serait endothermique. La réaction inverse, qui, elle, est exothermique, a lieu.

C'est ainsi que le Principe du travail maximum se vérifie dans un très grand nombre de cas. Mais, sous sa forme première il est trop général. En réalité il ne prévoit pas la nécessité d'une réaction, mais seulement sa possibilité. Le soufre brûlant à l'air, sans catalyseur, devrait donner lieu à la production d'anhydride sul-

furique dont la chaleur de formation est de 101 100 calories, alors qu'il forme en réalité de l'anhydride sulfureux, dont la chaleur de formation est de 69 300 calories seulement.

La découverte des phénomènes de dissociation, due avant tout à Henri Sainte-Claire Deville, imposa d'autres réserves. Le chlorure d'ammonium, formé par la combinaison directe de l'acide chlorhydrique gazeux et de l'ammoniac gazeux, est décomposé par la chaleur partiellement en ses constituants.

$$NH_3 + HCl \rightleftharpoons NH_4Cl$$ (Réaction réversible)

Beaucoup d'autres corps sont dans le même cas.

Si l'un des termes d'une réaction réversible est exothermique, l'autre est forcément endothermique et ne devrait donc pas avoir lieu. Toutes les réactions devraient être complètes, aucune ne devrait conduire à un état d'équilibre où les corps produits et leurs constituants sont coexistants. Or, le nombre des réactions réversibles est très grand.

Berthelot avait garde de croire son œuvre immuable, bien qu'il défendît ses idées avec une grande fermeté. «Les faits et les relations positives établis aujourd'hui en thermochimie ne sauraient être renversés, dit-il dans son Essai de mécanique chimique; mais ils sont susceptibles d'être développés et perfectionnés indéfiniment par l'introduction de notions et de faits nouveaux.»

Aussi, pour tenir compte des faits nouvellement établis, Berthelot modifia-t-il, en 1873, l'énoncé du 3e principe, en lui donnant la forme que voici: Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, à température constante, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. En 1894, dans une publication intitulée «Le principe du travail maximum et l'entropie» il dit expressément que le principe n'est pas applicable aux phénomènes de dissociation.

Mais, malgré ces restrictions, le Principe du travail maximum ne constitue qu'une première approximation. Des objections très sérieuses ont été formulées par Horstmann, Helmholtz, Boltzmann, Gibbs, van 't Hoff, sur la base de considérations thermodynamiques.

Berthelot et ses disciples étaient partis de la supposition que la chaleur dégagée dans une réaction est une mesure des forces chimiques mises en jeu, donc de l'affinité. «Il s'agit ici, dit W. Ostwald dans L'Evolution d'une Science, d'une méprise tout à fait analogue à celle qui avait fait calculer la force électromotrice d'une pile à partir de l'effet thermique total: dans les deux cas on mit fin à l'erreur en reconnaissant que les phénomènes sont régis non pas par la différence de l'énergie totale, mais par celle de l'énergie

libre. Bien souvent l'énergie libre n'est pas trés différente de l'énergie totale et alors la considération des quantités de chaleur conduit à des résultats peu éloignés de la vérité.»

Les vérifications du Principe du Travail maximum sont d'autant plus nombreuses que les conditions suivantes sont plus complètement remplies (Le Chatelier. Leçons sur le carbone):

1. Température très basse, se rapprochant du zéro absolu. La température ordinaire peut être considérée comme en étant déjà assez rapprochée.

2. Réactions dans lesquelles les corps composés existants avant et après la réaction sont de nature chimique correspondante et se trouvent deux à deux dans le même état physique.

3. Réactions entre corps tous solides et donnant des produits également solides.

L'exactitude du Principe du travail maximum rapporté à l'état solide a été démontrée en 1884 par G. Lippmann dans une belle étude sur les piles.

«La règle de Berthelot, écrit Nernst dans son Traité de chimie générale, que nous ne pouvons admettre comme une loi naturelle absolue, se vérifie trop souvent pour que nous puissions la passer sous silence; il ne serait donc pas plus absurde de l'admettre comme absolue que de n'en tenir aucun compte. On ne doute donc nulle part dans l'étude de la nature qu'une règle qui est vérifiée dans beaucoup de cas, mais qui dans quelques-uns tombe en défaut, ne puisse contenir un noyau de vérité qui attend d'être dépouillé de son enveloppe .... Il me semble, comme je l'ai toujours affirmé, qu'il est possible qu'un jour le principe de Berthelot s'impose de nouveau sous une forme rajeunie.»

Or, ce fut précisément Nernst qui réussit à dégager le «noyau de vérité» contenu dans le principe de Berthelot, en formulant son ingénieux théorème de la chaleur (1906). [8])

En 1883, van't Hoff avait montré d'une façon nette que la seule mesure rigoureuse de l'affinité de corps réagissant les uns sur les autres est donnée par la variation de l'énergie libre, par le *travail extérieur maximum* accompli par le système quand il passe de l'état initial à l'état final. [9]) Or, en appliquant son théorème de la chaleur Nernst fit ressortir que les deux méthodes de mesure de

[8]) Il est douteux que Berthelot ait pu en avoir connaissance avant sa mort.

[9]) A ce point de vue le nom que Berthelot avait donné à son 3e principe était donc fort bien choisi. Dans l'énoncé la chaleur dégagée est cependant substituée au travail extérieur.

l'affinité (par le travail extérieur maximum ou par la chaleur dégagée) se confondent au zéro absolu. A cette température, le travail maximum est rigoureusement équivalent à la chaleur de réaction. La même relation existerait à toute température si les chaleurs de réaction étaient invariables, ce qui est sensiblement le cas des corps solides.

A la température du zéro absolu le principe de Berthelot est rigoureusement exact; les réactions complètes et exothermiques seules y sont possibles.

Dans la grande majorité des cas, il s'applique aux températures ordinaires. Sa valeur comme règle pratique est incontestable. Il permet d'expliquer un très grand nombre de phénomènes chimiques. Par les discussions qu'il a provoquées, il a fait grandement progresser nos connaissances sur la chimie physique des réactions.

La thermochimie et les explosifs.

Si Berthelot fut amené à s'occuper des explosifs par un concours de circonstances imprévues, indépendantes de son activité scientifique (la guerre de 1870 et le siège de Paris), ses travaux thermochimiques l'avaient cependant admirablement préparé pour entreprendre avec fruit l'étude de ce groupe intéressant de corps. Dans ce nouveau domaine l'emploi de la bombe calorimétrique a été d'une très grande utilité. Les données numériques établies avec cet instrument de mesure ont permis à Berthelot de baser sur des principes précis et simples la fabrication et l'emploi des explosifs qui, avant lui, avaient été exclusivement empiriques.

Les premières recherches portèrent sur les composés de l'azote qui jouent un rôle prépondérant dans la fabrication des matières explosives.

De bonne heure Berthelot parvint à «définir la force des substances explosives par la seule connaissance des réactions chimiques, celles-ci déterminant le volume des gaz, la quantité de chaleur et, par suite, la force explosive».

Cette conception nouvelle conduisit Vieille à la découverte de la poudre sans fumée; elle amena Castan à étudier la mélinite et les conditions de son emploi, Messin et Sébert à inventer les cordeaux détonnants, Mallard et Le Chatelier à créer les explosifs de sûreté pour les mines de houille.

Peu de temps après l'introduction de l'acétylène comme source de lumière, des accidents se produisaient en grand nombre, surtout quand on essaya de se servir de l'acétylène liquéfié. Berthelot n'hésita pas à entreprendre, en collaboration avec Vieille, des

recherches sur les propriétés explosives de l'acétylène. Il put établir les conditions dans lesquelles l'acétylène liquéfié peut devenir dangereux et indiquer les précautions qu'il faut prendre pour empêcher les explosions; il conclut que l'emploi de l'acétylène liquéfié devait être abandonné.

Au cours de ses travaux sur les matières explosives Berthelot était arrivé à la conception d'un mouvement ondulatoire particulier, caractéristique de la transmission des réactions explosives. Il parvint à démontrer l'existence d'une «onde explosive» qui se transmet de proche en proche comme l'onde sonore, mais avec une énorme force vive et un très grand excès de pression.

En commun avec Vieille, Berthelot entreprit l'étude de la transmission de l'onde explosive à l'intérieur de tuyaux susceptibles d'être maintenus soit ouverts, soit fermés à leurs extrémités et remplis avec des mélanges gazeux explosifs. Il imagina des dispositifs pour mesurer la pression produite et enregistrer le départ et l'arrivée de l'onde. A ce dernier effet il plaça dans les tuyaux, à des endroits déterminés, des bandes d'étain très minces laissant circuler un courant électrique; celui-ci était interrompu au moment du passage de l'onde explosive par les effets du choc violent et de l'inflammation subite qui l'accompagnaient. Pour rendre l'interruption instantanée, Berthelot fixait dans un pli de la bande d'étain un grain imperceptible de fulminate de mercure ou de picrate de potassium.

Il résulte des mesures effectuées que la vitesse de propagation, dans les mélanges gazeux inflammables, est indépendante de la pression, du diamètre des tuyaux et de la nature de ceux-ci, que l'onde explosive est donc une grandeur caractéristique pour un mélange gazeux donné.

Berthelot porta ensuite son attention sur les explosifs liquides et solides. «On comprendra, dit Nernst au sujet de ces travaux, que des essais de mesure effectués sur les explosifs les plus brisants, ne soient vraiment pas séduisants, même pour un expérimentateur intrépide; ce n'est donc pas sans étonnement que l'on prendra connaissance de l'étude que je viens de mentionner et qui a été faite par le savant français (Berthelot).»

On peut rapprocher de ces essais audacieusement conçus les travaux exécutés auparavant par Dulong dans le but d'établir la composition du chlorure d'azote que ce savant avait réussi à préparer. Ayant perdu, dans une explosion, un œil et deux doigts, Dulong n'en termina pas moins l'étude commencée et ne laissa presque rien à trouver à ses successeurs.

Voici quelques-uns des résultats obtenus par Berthelot:

A. Vitesse de propagation de l'onde explosive dans des mélanges gazeux combustibles. En regard se trouvent les chiffres obtenus plus tard par Dixon; la concordance est très grande.

Mélanges gazeux	Berthelot	Dixon
$H_2 + O$	2810 m. p. sec.	2821 m. p. sec.
$H_2 + N_2O$	2284	2305
$CH_4 + 4O$	2287	2322
$C_2H_4 + 6O$	2210	2364
$C_2H_2 + 5O$	2482	2391
$C_2N_2 + 4O$	2195	2321

Dans tous les essais la pression dépassait de loin 100 atmosphères.

B. Vitesse de propagation de l'onde explosive dans l'azotate de méthyle liquide, contenu dans des tuyaux présentant un diamètre intérieur de quelques millimètres.

Nature du tuyau	Vitesses mesurées
Caoutchouc	1616 m. p. sec.
Verre	1890—2482
Métal anglais	1230
Acier	2100

Toujours les tuyaux éclataient; le plus souvent ils étaient réduits en lanières; les tubes de verre étaient littéralement pulvérisés. Berthelot présuma que si on pouvait construire des tubes suffisamment résistants on obtiendrait des vitesses voisines de celle du son dans les liquides (5000 m environ).

Pour l'explosion de la nitroglycérine contenue dans des tuyaux de plomb, Berthelot put noter une vitesse de propagation de 1300 m, pour la dynamite, une vitesse de 2500 m.

C. Vitesse de propagation dans des explosifs solides.

Nitromannite . . . . . 7700 m. p. sec.
Acide picrique 6500
Fulmicoton (comprimé) . . . 5400

La thermochimie et la chaleur animale.

«Les rapports secrets qui existent entre la combustion, la respiration des animaux et l'entretien de la chaleur propre à ceux-ci, ont frappé de bonne heure l'esprit des hommes, qui ont traduit leurs premiers sentiments sous la forme mystique des images bien connues relatives au flambeau de la vie, avant même que les philosophes aient fait intervenir leurs systèmes.» (Berthelot, La Révolution chimique, Lavoisier).

A la suite de ses expériences mémorables sur l'oxydation des métaux et sur la combustion, Lavoisier assimila la respiration à une combustion lente dans laquelle l'air fournit l'oxygène, tandis que le sang apporte le combustible sans cesse renouvelé par les aliments. Par conséquent, la chaleur est entretenue dans le corps humain suivant le même procédé que dans nos foyers.

Lavoisier ne s'arrêta pas à cette considération générale. Déjà en 1783, il montra, en commun avec Laplace, en se servant d'un calorimètre construit à cette fin, que la chaleur dégagée par un animal est sensiblement la même que celle d'une bougie dont la combustion produit le même volume de gaz carbonique. Plus tard, il énonça que «la conservation de la chaleur animale est due, au moins en grande partie, à la chaleur que produit la combinaison de l'oxygène respiré avec la base de l'air fixe (= le carbone) que le sang lui fournit.»

Dulong, Regnault, Boussingault et d'autres précisèrent, dans la suite, quelques points relatifs à l'origine et à la mesure de la chaleur animale. Mais, une erreur fondamentale restait à redresser. On admettait que la chaleur animale produite pendant un certain temps pouvait être calculée d'après les poids d'eau et d'anhydride carbonique produits, comme si l'hydrogène et le carbone se trouvaient à l'état libre. Or, avant de s'occuper du problème de la chaleur animale, Berthelot avait déjà montré que la chaleur de combustion d'un corps est égale à la somme des chaleurs de combustion des éléments qu'il renferme, diminuée ou augmentée de la chaleur de formation du composé, suivant qu'il est exothermique ou endothermique.

Pour pouvoir établir le bilan calorifique des organismes vivants, Berthelot devait donc mesurer la chaleur de formation et la chaleur de combustion des corps qui entrent dans la composition des aliments et de ceux qui prennent naissance dans les phénomènes d'assimilation et de désassimilation. Sans la bombe calorimétrique il eût été impossible d'obtenir des chiffres exacts. Les données numériques établies par Berthelot et ses collaborateurs servent aux physiologistes et aux zootechniciens pour fixer les règles essentielles de l'hygiène alimentaire.

Berthelot put encore montrer que la production de la chaleur animale est un phénomène plus complexe que ne l'avaient pensé ceux qui l'avaient précédé sur ce terrain. En dehors de la chaleur produite par la combustion lente il faut encore distinguer celle qui a pour origine les réactions de dédoublement, d'hydratation et surtout celle qui est due à la fixation de l'oxygène à l'hémoglobine.

De toutes ses recherches dans le domaine de la chaleur animale Berthelot a dégagé la conclusion que voici: Les transformations d'une substance donnée mettent en jeu la même quantité de chaleur, qu'elles se produisent dans un être vivant ou dans le laboratoire, dans la bombe calorimétrique p. ex.

La dernière publication de Berthelot se rapporte à la chaleur animale; elle a pour objet la détermination, faite en commun avec Landrieux, des chaleurs de formation et des chaleurs de combustion de l'hématine, de l'hémoglobine et de la bilirubine. Ce mémoire fut remis à l'Académie des Sciences le 4 mars 1907; Berthelot mourut le 18 mars de la même année.

Assemblée du 13 novembre 1927.

Président: M. MEDINGER.

Présents: 12 membres.

Nous avons perdu par la mort un de nos membres: M. **Jos. Greisch,** professeur à l'Ecole industr. d'Esch s/A. Les membres présents se lèvent en signe de deuil.

On procède ensuite à l'admission de M. **Math. Prim,** rentier, Avenue de la Fayencerie à Luxembourg. Ce membre a été proposé par M. le président.

En vue de rendre plus intimes les rapports entre les membres, et dans l'intérêt des sciences dans notre pays, quelques-uns proposent d'organiser des conférences scientifiques publiques sur des sujets actuels, comme p. ex. celle faite par M. **Medinger** sur le principe de Bernouilli et ses applications, notamment le «Rotor Flettner». Cette conférence a été des plus intéressantes, vu l'actualité du sujet et la clarté de l'exposé. Le conférencier nous a ensuite entretenus d'une autre application du même principe: le boumerang, cette arme si terrible entre les mains de la personne qui sait la manier. M. Medinger s'est beaucoup occupé des armes de toute sorte, et ainsi il a pu nous donner force détails de la façon dont on se sert de cette arme. L'orateur a été longuement applaudi, et nous espérons que bientôt d'autres vont suivre l'exemple de notre sympathique président pour vulgariser les sciences!

Fr. SCHNEIDER.