



Chaleur spécifique des corps composés

J. Duclaux

► To cite this version:

J. Duclaux. Chaleur spécifique des corps composés. J. Phys. Theor. Appl., 1914, 4 (1), pp.472-480.
10.1051/jphystap:019140040047201 . jpa-00241915

HAL Id: jpa-00241915

<https://hal.science/jpa-00241915>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS COMPOSÉS;

Par M. J. DUCLAUX ⁽²⁾.

Nous ne connaissons pas actuellement de règle permettant de déduire la chaleur spécifique d'un composé (solide, liquide ou gazeux) de sa seule composition chimique. Les tentatives faites pour découvrir une telle règle ont conduit à des relations d'additivité valables dans des cas particuliers, mais sans portée générale. Ces relations sont connues et ont été amplement discutées ⁽³⁾; il est donc inutile de revenir sur elles, si ce n'est pour essayer de découvrir la raison commune de leur insuffisance.

Elles reposent toutes au fond sur l'hypothèse que les atomes ont toujours, en combinaison, la même chaleur spécifique, ou du moins un nombre fini et petit de chaleurs spécifiques en relation simple les

⁽¹⁾ Voir *Recueil de Constantes physiques* publié par la Société française de Physique, tableaux 22 et 22^a.

⁽²⁾ Communication faite à la Société française de Physique, séance du 20 juin 1913.

⁽³⁾ Voir par exemple : CHWOLSON, *Traité de Physique*, t. III, p. 258 (1909); WINKELMANN, *Traité de Physique*, t. III, p. 199 (1906); OSTWALD, *Lehrbuch der allg. Chemie*, t. I, p. 584 (1891).

unes avec les autres. Le mode de liaison des atomes entre eux n'interviendrait donc pas, ce qui est bien invraisemblable, car c'est ce mode de liaison qui régit les mouvements de l'atome, dont dépend justement sa chaleur spécifique. De plus, les chaleurs spécifiques des composés sont variables avec la température, quelquefois même très rapidement : il faut donc admettre que les chaleurs spécifiques atomiques sont aussi variables avec la température, hypothèse inconciliable avec la constance, ou quasi-constance, de la chaleur spécifique des gaz voisins de l'état parfait.

On ne peut sortir de cette difficulté qu'en accordant, dans le calcul de la chaleur spécifique des composés, autant d'importance, sinon plus, à la nature et au nombre des liaisons entre atomes qu'à la nature et au nombre des atomes eux-mêmes ; et la véritable manière d'aborder la question est alors celle qui a été employée pour la première fois par Von Reis ⁽¹⁾ et développée par Schiff ⁽²⁾. Elle consiste à envisager tout d'abord le cas le plus simple, qui (abstraction faite de celui des gaz qui, préférable théoriquement, est plus difficile à étudier expérimentalement) est celui des liquides organiques. S'il y a des relations à découvrir, c'est dans les séries homologues de corps organiques qu'on les trouvera le plus facilement, puisqu'on opérera alors non seulement sur les mêmes atomes, mais sur des liaisons de même nature.

Pour cette étude, Schiff compare les capacités calorifiques moléculaires d'un grand nombre de composés, et cherche quel effet produit sur cette capacité une substitution déterminée, c'est-à-dire quelle différence existe entre les capacités de corps différant les uns des autres par H^2 ou CH^2 en plus, ou Cl substitué à H , etc... Il obtient ainsi deux séries de nombres correspondant l'une aux capacités calorifiques calculées d'après les chaleurs spécifiques moyennes entre 20° et la température d'ébullition des corps considérés, l'autre aux capacités moyennes entre 20° et 100° . Cette seconde série seule présente de l'intérêt, car toutes les liaisons de même nature doivent être considérées à la même température ou dans les mêmes limites de température. Les résultats en sont les suivants :

La substitution de CH^3 à H , c'est-à-dire l'addition de CH^2 , qui fait passer d'un terme d'une série homologue au terme suivant, augmente

⁽¹⁾ *Wiedemann's Annalen*, t. XIII, p. 447; 1881.

⁽²⁾ *Liebigs Ann.*, t. CCXXXIV, p. 300; 1886.

la capacité moléculaire de 7,5 en moyenne avec des petites variations de part et d'autre (6,8 pour les aldéhydes, 8,5 pour les alcools).

La substitution de Cl à H augmente la capacité de 2 à 6 unités. Le brome et l'iode produisent une augmentation du même ordre.

La substitution de NH^2 à H augmente de 13 unités environ. Enfin, l'addition de C, ou de H^2 , pour passer d'un terme d'une série non saturée à un terme saturé ou réciproquement, ne donne pas de résultats constants.

Somme toute, les seuls résultats bien nets des travaux de Von Reis et de Schiff sont relatifs à la première substitution, de CH^3 à H. Leur insuccès pour les autres substitutions ne doit pas étonner, car, faute d'un matériel expérimental suffisant, ils en sont réduits à comparer les uns aux autres des corps de constitution très différente : par exemple, pour la substitution de Cl à H, Schiff compare :

l'acide butyrique.....	$\text{C}^1\text{H}^8\text{O}^2$	ou	$\text{CH}^3 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{COOH}$
et le dichloracétate d'éthyle...	$\text{C}^1\text{H}^7\text{ClO}^2$	ou	$\text{CHCl}^2 \cdot \text{COO} \cdot \text{CH}^2 \cdot \text{CH}^3$

ou encore :

le chlorure d'acétyle.....	$\text{CH}^3 \cdot \text{COCl}$
et le chloral.....	$\text{CCl}^3 \cdot \text{COH}$

alors que logiquement le dichloracétate devait être comparé à l'acétate et le chloral à l'aldéhyde.

Pour affermir et étendre les résultats de Von Reis et de Schiff, il suffisait de profiter de tous les nombres déterminés après eux, en comparant ceux qui sont réellement comparables. C'est ce travail, purement statistique, dont je présente les résultats : ils sont assez différents des leurs, car j'ai préféré considérer, au lieu des chaleurs spécifiques moyennes, les chaleurs vraies à la même température. J'ai fait choix de la température de 20° à laquelle se rapporte le plus grand nombre des déterminations ; et pour ne pas être obligé de faire un choix entre les nombres trouvés pour le même corps par différents expérimentateurs, j'ai simplement pris ceux du *Recueil de Constantes* de la Société de Physique, qui ont été rassemblés comme les plus dignes de confiance et sans aucune préoccupation de vérifier une théorie.

Les résultats obtenus s'expriment de la manière suivante : lorsqu'on effectue sur une molécule une substitution déterminée, la capacité calorifique moléculaire se trouve augmentée d'une certaine quan-

tité qui est toujours à peu près la même, quelle que soit la molécule considérée : de telle sorte qu'on peut envisager cette quantité comme caractéristique de la substitution considérée. Voici le tableau des nombres qui ont pu être déterminés avec quelque exactitude :

Substitution de CH^3	à H	Différence $\Delta =$	+	6,5	(73)
$\text{C} = \text{C}$	$\text{CH} - \text{CH}$		—	2,9	(22)
Cl	H		+	4,5	(25)
NH^2	H		+	8,0	(5)
OH	H		+	8,0	(9)
(alcool ou phénol)					
CO^2H	H		+	14,9	(10)
CO	CH^2		+	4,0	(7)
OCH^3	OH alcoolique		+	5,0	(6)
C^6H^5	H		+	23,9	(17)

Les chiffres entre parenthèses de la dernière colonne représentent le nombre de différences individuelles dont on a pris la moyenne pour former le tableau des Δ : plus ce nombre est grand, plus le Δ correspondant mérite confiance. En effet, il faut s'attendre dans un travail de ce genre à des écarts assez considérables par rapport à la moyenne, les chaleurs spécifiques dont on fait la différence ayant le plus souvent été déterminées par des expérimentateurs différents avec des méthodes différentes. Ce n'est qu'en prenant des moyennes qu'on peut éliminer les erreurs résultant de ce fait ⁽¹⁾.

Les nombres du tableau des Δ permettent non seulement de calculer la chaleur spécifique des dérivés d'un corps (par exemple celle du chlorotoluène en fonction de celle du toluène), mais aussi, ce qui est beaucoup plus intéressant, de calculer directement la chaleur spécifique d'un très grand nombre de liquides organiques d'après leur seule composition. En effet, la plupart des composés organiques (tous même si on veut) peuvent se déduire, par une série de substitution, de la molécule d'hydrogène H^2 . Il suffira donc, pour obtenir leur capacité calorifique moléculaire à 20° , de prendre comme base

(1) On aura une idée de ces écarts par rapport à la moyenne par le tableau correspondant à la première des substitutions envisagées. Sur les nombres dont la moyenne est 6,5 :

2	sont compris entre	2,5	et	3,4
0		3,5		4,4
8		4,5		5,4
49		5,5		7,4
8		7,5		8,4
6		8,5		10,6

la molécule d'hydrogène dont la capacité est 6,6 et d'effectuer sur elle les substitutions convenables en appliquant chaque fois le Δ correspondant.

Soit par exemple à calculer ainsi la capacité calorifique moléculaire de la formamide : le calcul sera conduit de la manière suivante :

Base.....	H ²				6,6
Substitution de CH ³ à H		donne H . CH ³	$\Delta = +$	6,5	
CO à CH ²		H . COH	+	4,0	
NH ² à H		H . CONH ²	+	8,0	
					25,1

le nombre expérimental étant 24,8.

La différence entre le nombre expérimental et le nombre calculé est dans ce cas de 1,2 0/0. J'ai cherché si le même mode de calcul donnait dans tous les cas des résultats aussi satisfaisants, et pour cela j'ai calculé la capacité calorifique de 128 liquides pour lesquels le *Recueil de constantes* donne le nombre expérimental à 20°, ou à des températures suffisamment voisines pour qu'on puisse en déduire la capacité à 20°. On trouvera les nombres dans le tableau suivant : la première colonne donne la capacité calorifique moléculaire *calculée* ; la seconde, la capacité donnée par l'expérience.

	Capacité calor. moléculaire			Capacité calor. moléculaire	
	calc.	obs.		calc.	obs.
Acétal.....	58,6	55,6	Amyle, valérate.....	80,0	79,0
Acétique, acide.....	28,0	28,3	Amylène.....	36,2	20,8
Acétone.....	30,1	30,3	Amylique (iso), alcool...	47,1	48,8
Acétyle, chlorure.....	28,1	27,1	Aniline.....	38,5	40,5
Allyle, acétate.....	44,6	44,8	Anisol.....	43,5	45,7
— butyrate.....	57,6	57,8	Benzène.....	30,5	31,5
— chloracétate.....	49,1	53,2	Benzylrique, alcool.....	45,0	51,9
— dichloracétate....	53,6	56,2	Bromobenzène.....	35,0	34,7
— trichloracétate...	58,1	58,7	Butyle, acétate.....	54,0	53,2
— chlorure.....	29,7	27,2	— butyrate.....	67,0	66,1
— oxalate.....	69,6	72,4	— formiate.....	47,5	46,9
— propionate.....	51,1	51,4	— oxalate.....	88,4	89,0
— succinate.....	82,6	89,5	— propionate.....	60,5	59,6
— valérate.....	64,1	64,0	— valérate.....	73,5	72,6
Allylique, alcool.....	31,2	27,8	Butylique, alcool.....	40,6	37,5
Amyle, acétate.....	60,5	59,6	Butyrique, acide.....	41,0	39,6
— butyrate.....	73,5	72,6	Chloral.....	37,1	35,0
— formiate.....	54,0	53,2	Chlorobenzène.....	35,0	31,8
— oxalate.....	101,4	103,5	Chloréthane (di).....	28,6	29,7
— propionate.....	67,0	66,1	Chloréthylène (tétra)....	32,2	32,4

CHALEUR SPÉCIFIQUE DES CORPS COMPOSÉS 477

	Capacité calor. moléculaire				Capacité calor. moléculaire	
	calc.	obs.			calc.	obs.
Chlorométhane (di).....	22,1	24,5	Méthyle, butyrate.....		41,0	40,4
Chloroforme.....	26,6	28,0	— carbonate.....		43,1	40,7
Chlorométhane (tétra)...	31,1	31,0	— chloracétate...		39,0	41,2
Chlorotoluène.....	41,5	41,7	— dichloracétate..		43,5	45,1
Cymène.....	56,5	56,4	— trichloracétate..		48,0	47,3
Décane.....	71,6	70,4	— formiate.....		28,0	31,0
Décylène.....	68,7	65,6	— propionate.....		41,0	40,4
Diallyle.....	39,8	33,8	— valérate.....		54,0	53,2
Diéthylaniline.....	64,5	67,3	Méthylque, alcool.....		21,1	19,0
Diméthylaniline.....	51,5	48,9	Nonane.....		63,1	64,3
Dodécane.....	84,6	85,0	Nonylène.....		62,2	61,0
Dodécylène.....	81,7	76,7	Octane.....		58,6	58,6
Ethyle, acétate.....	41,0	40,4	Octylène.....		55,7	55,5
— acétylacétate....	58,0	58,0	OEnanthylque, aldéhyde.		56,1	44,7
— benzoate.....	58,4	58,4	Pentadécane.....		104,1	105,3
— butyrate.....	54,0	53,2	Pentadécylène.....		101,2	99,0
— bromure.....	24,1	23,2	Propionique, acide.....		34,5	34,9
— carbonate.....	56,1	35,6	Propylbenzène.....		50,0	50,5
— chloracétate....	45,5	48,5	Propyle, acétate.....		47,5	46,9
— dichloracétate...	50,0	51,5	— benzoate.....		64,9	65,3
— trichloracétate..	54,5	54,5	— butyrate.....		60,5	59,6
— formiate.....	34,5	37,8	— chloracétate....		52,0	56,3
— iodure.....	24,1	25,8	— dichloracétate..		56,3	58,3
— malonate.....	68,9	69,4	— trichloracétate..		61,0	61,0
— oxalate.....	62,4	63,4	— formiate.....		41,0	40,4
— oxyde.....	39,1	40,0	— malonate.....		81,9	81,5
— phénate.....	50,0	54,5	— oxalate.....		75,4	75,4
— propionate.....	17,5	46,9	— propionate.....		54,0	53,2
— succinate.....	75,4	78,6	— succinate.....		88,4	91,3
— valérate.....	60,5	59,6	— valérate.....		67,0	66,1
Ethylbenzène.....	43,5	41,8	Propylque, alcool.....		34,1	33,7
Ethylque, alcool.....	27,6	26,4	— aldéhyde....		30,1	31,1
Formamide.....	25,1	24,8	Pseudocumène.....		50,0	49,6
Formique, acide.....	21,5	21,5	Salicylque, aldéhyde...		49,0	46,6
Glycérine.....	50,1	50,7	Tétradécane.....		97,6	98,3
Glycol.....	35,6	35,4	Tétradécylène.....		94,7	88,4
Heptane.....	52,1	50,7	Toluène.....		37,0	37,0
Heptylène.....	49,2	47,8	Toluidine.....		45,0	49,3
Hexadécane.....	110,6	112,0	Tridécane.....		91,1	91,8
Hexane.....	45,6	45,3	Tridécylène.....		88,2	83,1
Hexylène.....	42,7	42,5	Undécane.....		78,1	78,2
Mésithylène.....	50,0	47,9	Undécylène.....		75,2	74,2
Méthylal.....	39,1	39,6	Valérique, acide.....		47,5	47,2
Méthyle, benzoate.....	51,9	51,4	Xylène.....		43,5	42,8

Je n'ai pas fait entrer dans ce tableau les différences individuelles entre les nombres calculés et les nombres observés, parce que ces différences, considérées isolément, ne nous apprennent rien en raison de l'incertitude des nombres expérimentaux. Le seul point à

envisager est la grandeur moyenne des écarts, et il est, pour le moment, sans intérêt qu'ils correspondent à tel corps plutôt qu'à tel autre. Voici quels sont ces écarts, évalués en 0/0 des nombres observés :

70 écarts sont compris entre	0	et	2 0/0
17	2		4
16	4		6
9	6		8
6	8		10
10	10		74

L'écart moyen est de 3,95 0/0 ; mais, en regardant les nombres de près, on voit que si la plupart des écarts sont faibles, quelques-uns sont tellement grands qu'ils demandent une explication spéciale : ce sont les écarts relatifs à l'alcool benzylique (13 0/0), au diallyle (18 0/0), à l'aldéhyde cœnanthylque (25 0/0), au carbonate d'éthyle (58 0/0), à l'amylène (74 0/0). Les données expérimentales relatives à ces cinq corps sont du même auteur (von Reis) ; en se reportant au mémoire, on voit que les nombres donnés résultent d'extrapolations tout à fait incertaines⁽¹⁾ et ne méritent par suite aucune confiance. Si on les supprime, et avec eux tous les autres nombres de von Reis (pour ne pas paraître choisir entre ces nombres), il reste 111 corps, étudiés par 12 expérimentateurs différents⁽²⁾, et pour lesquels l'écart moyen entre le nombre calculé et le nombre observé est 2,36 0/0.

On peut considérer ce résultat comme extrêmement satisfaisant. D'abord il faut remarquer que la précision obtenue ne peut pas être supérieure à celle avec laquelle les coefficients Δ eux-mêmes sont déterminés : or plusieurs de ces coefficients sont donnés par un trop petit nombre d'observations pour qu'on puisse espérer en obtenir la valeur exacte. Dans les cas compliqués où plusieurs coefficients interviennent, une incertitude sur leur valeur peut conduire à une erreur relative considérable.

Les nombres calculés ne sont donc pas les meilleurs possibles.

(1) Pour l'amylène par exemple, les résultats expérimentaux sont pour la chaleur moyenne : 0,5266 de 17,73 à 29,90 ; 0,5381 de 43,56 à 41,95 ; 0,5414 de 16,75 à 49,15. En représentant ces nombres par une formule du 2^e degré, Von Reis trouve pour chaleur vraie, extrapolée à 0°, le nombre 0,282 qui est évidemment beaucoup trop faible. Un nombre voisin de 0,50 est beaucoup plus probable.

(2) Bartoli, Battelli, Berthelot, Berthelot et Ogier, Bose, Forch, Louguinine, Mabery et Goldstein, Regnault, Schiff, Schwes, Walden.

Il en est de même des nombres expérimentaux qui servent à la comparaison : car il est douteux que leur précision soit supérieure à 2 0/0 ou 3 0/0. Faisons momentanément abstraction des erreurs expérimentales : l'incertitude sur la nature de l'échelle thermométrique employée introduit à elle seule une erreur de 0,5 0/0, et l'incertitude sur la valeur de la calorie employée (qui peut aussi bien être la calorie à 10° que la calorie à 40°) une autre erreur de 0,5 0/0. D'ailleurs les déterminations calorimétriques les plus précises, celles qui ont été faites sur l'eau, présentent entre elles, toutes réductions faites, des différences allant jusqu'à 0,6 0/0 ; dans des déterminations faites sans précautions spéciales, une erreur de 1 0/0 est donc normale. Enfin la plus grande incertitude provient de l'impureté des substances étudiées : bien peu de liquides organiques peuvent être garantis à 99 0/0 de pureté, et beaucoup contiennent de l'eau qui, à cause de sa chaleur spécifique deux fois plus grande, est justement l'impureté la plus à craindre.

Au total, il ne faut pas compter que les chaleurs spécifiques sont exactes et comparables à plus de 2 0/0 près ; et cette conclusion ne fait que s'affermir si l'on compare les résultats trouvés pour le même liquide par des expérimentateurs différents. Voici quelques nombres à l'appui :

Aniline à 0°.....	C = 0,494 (Bartoli, 1895)
	0,508 (Griffiths, 1895)
	0,471 (Schiff, 1897)
	0,484 (De Forcrand, 1903)
Benzène à 0°.....	0,383 (Schiff, 1886)
	0,396 (Pickering, 1890)
	0,414 (Forch, 1907)
	0,397 (Mills et Mac Reis, 1910)

L'erreur moyenne de ces nombres par rapport à leur moyenne est 2,45 0/0 (aniline) et 2,1 0/0 (benzène), c'est-à-dire très voisine de l'écart moyen des nombres observés et des nombres calculés d'après les coefficients Δ (2,36 0/0).

Je crois donc pouvoir conclure que les nombres calculés par les coefficients Δ sont actuellement aussi exacts que les nombres expérimentaux, c'est-à-dire que *la chaleur spécifique d'un composé organique liquide peut être déterminée par le calcul, en fonction de sa seule composition, avec autant d'exactitude que par l'expérience.*

Il est cependant certain qu'un mode de calcul aussi simple ne peut

donner que des résultats approchés, j'en ai donné les raisons (Société de physique, séance du 20 juin 1913) que j'aurai bientôt l'occasion de développer. Mais il est assez curieux que, malgré ces raisons, l'approximation obtenue soit aussi grande : c'est un résultat auquel on ne pouvait pas s'attendre. Il serait intéressant de savoir si, dans les cas où l'écart est grand (> 5 0/0 par exemple), il résulte d'erreurs expérimentales ou de l'imperfection du mode de calcul. Actuellement on ne peut rien conclure : car après l'élimination des nombres de Von Reis, le plus grand écart relatif, sur les 111 nombres restant, est 11 0/0 ; et si l'erreur moyenne des nombres expérimentaux est de 2 0/0 (nombre certainement au-dessous de la vérité), il n'est pas invraisemblable d'admettre qu'elle puisse, une fois sur cent, atteindre 11 0/0.
