

N° 93. — De l'influence de la température sur la vitesse de la réaction du marbre avec certains acides minéraux; par M. W. SPRING.

Boguski et Kajander ont montré (1) que la vitesse de la réaction du marbre avec les acides chlorhydrique, bromhydrique et azotique est indépendante de la nature chimique de ces acides, et qu'elle varie seulement avec leur degré de concentration, quand la température et la surface libre du marbre demeurent invariables.

Ils opéraient en plongeant, pendant un temps connu, dans des solutions acides plus ou moins concentrées, un fragment de marbre dont le poids et la surface avaient été déterminés au préalable; ils notaient ensuite le *poids* de matière dissoute dans l'unité de

(1) *Berichte der deutschen chem. Gesellschaft*, t. 9, p. 1442, 1599, 1646, et t. 10, p. 34.

temps. Enfin, ils tenaient compte, par un calcul qu'il est superflu de reproduire ici, de l'abaissement du titre du liquide acide par suite des progrès de la réaction chimique.

J'ai cru utile de vérifier si le résultat, si simple, obtenu par les chimistes russes, pouvait être généralisé. Il donne à penser, en effet, que la réaction d'un acide avec un carbonate dépendrait surtout de facteurs physiques ou mécaniques, et qu'elle serait susceptible, dès lors, d'être exprimée par une formule mathématique. A cette fin, j'ai répété le travail de Boguski et de Kajander, non seulement en l'étendant à un nombre d'acides plus grand, mais encore en cherchant à connaître l'influence de la température sur le phénomène en question.

Je prie la Société chimique de vouloir bien accueillir la relation résumée de mes recherches (1).

La méthode suivie par Boguski et Kajander ne permettant pas de faire des observations de longue durée, ni de vérifier si le changement produit dans la nature chimique du liquide acide par la dissolution progressive du marbre, exerçait une influence sur la vitesse de la réaction, j'ai cru devoir la modifier complètement. J'ai toujours opéré en maintenant la surface du marbre constante pendant la dissolution; en outre, celle-ci a été poussée jusqu'à épuisement complet de la solution acide. Voici comment. J'ai dressé un nombre suffisant de parallépipèdes rectangles de marbre de Carrare en les usant ensemble, sur toutes leurs faces, au moyen d'un même plan.

Cinq des faces des parallépipèdes étaient ensuite enduites de cire de manière à laisser complètement libre la sixième face : celle-ci mesurant exactement 304 millimètres carrés. En plongeant l'un de ces parallépipèdes dans une solution d'acide de manière que la face non cirée fût verticale, la dissolution se fait régulièrement par tranches successives parallèles, à la condition, toutefois, que la durée de l'action ne soit pas trop longue. Alors, en effet, le marbre s'étant retiré sous la cire, des bulles de gaz se trouvent retenues et gênent nécessairement la réaction.

Des essais préliminaires m'ont prouvé que la dissolution marchait régulièrement, pour les dimensions adoptées, jusqu'à ce que 400 à 500 centimètres cubes de CO_2 fussent dégagés.

Cela étant, si l'on plonge ces parallépipèdes, ainsi préparés,

(1) Le travail *in extenso* se trouve dans la *Zeitschrift für physikalisch Chemie*, t. 1, p. 209.

dans des solutions d'acides telles que chacune renferme la quantité d'acide suffisant exactement au dégagement de 500 centimètres cubes de CO_2 , à la température de zéro et sous la pression normale (soit 522° à 15°), tout restera comparable pour chaque cas à des instants correspondants de la réaction. En effet :

1° La surface du marbre demeure constante;

2° Par suite du choix du titre des acides, il se produira, pour chaque unité de volume de CO_2 dégagé, un abaissement *moléculairement égal* du titre des acides;

3° Pour chacune des solutions, l'enrichissement en sel de calcium suivra, d'une manière complémentaire, l'abaissement du titre;

4° Enfin, la réaction s'arrêtera partout, après dissolution du même poids de marbre.

Il est facile de concevoir comment les opérations sont conduites.

La quantité, *mesurée*, d'acide était versée dans un vase en verre fermé par un bouchon à deux trous : l'un d'eux donnant passage à un tube courbé, destiné à amener le gaz CO_2 sous une cloche divisée en centimètres cubes et placée dans une cuve pneumatique contenant de l'eau saturée au préalable de CO_2 ; l'autre tube donnant passage à une tige en verre qui portait le parallépipède de marbre. En enfonçant cette tige, on plongeait, au moment voulu, le marbre dans l'acide.

Le dégagement de CO_2 était mesuré de 25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes à l'aide d'un chronographe.

On divisait ensuite, pour chaque lecture, le nombre 25 par le nombre des *secondes* donnant la durée du dégagement de ce volume de gaz; le quotient exprime ce que j'appellerai *la vitesse de la réaction*, c'est-à-dire le nombre de centimètres cubes de CO_2 débités, *en moyenne*, aux époques divisant l'acte chimique complet en 20 parties.

Enfin, pour connaître l'influence de la température, j'ai opéré à 15° , 35° et 55° , choisis, comme on le voit, de manière à présenter des différences égales de 20° . La constance de la température était maintenue à l'aide d'un bain à eau dont la capacité était environ 100 fois le volume du vase contenant l'acide et le marbre (1).

(1) La vitesse de la réaction n'est pas toujours rigoureusement la même d'un parallépipède de marbre à un autre, toutes conditions restant égales d'ailleurs. Il est des parties de marbre plus *dures*, ou plus réfractaires aux acides que d'autres. Une mesure exacte des vitesses de réaction peut donc paraître illusoire. Cependant, quand on a fait un certain nombre de mesures, on peut observer

J'ai fait usage des cinq acides dont les noms suivent : *chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et perchlorique*. Les solutions avaient un titre exprimé par le tableau :

$\frac{\text{HCl}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HBr}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HI}}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HAzO}^3}{\text{HCl}}$	$\frac{\text{HClO}^4}{\text{HCl}}$
5 %	11.09	17.53	8.63	13.76
10 %	22.18	35.07	17.26	27.53

Elles renfermaient, ainsi qu'on le voit, des quantités d'acide moléculairement égales. Chacune de ces solutions a fourni cinq séries pour chacune des trois températures, soit en tout 85 opérations. Voici le résultat moyen :

Durée des dégagements successifs de 25 centimètres cubes de CO².

CO ² en centimètres cubes.	TEMPÉRATURE, 15°.					TEMPÉRATURE, 35°.					TEMPÉRATURE, 55°.				
	HCl.	HBr.	HI.	HAzO ³ .	HClO ⁴ .	HCl.	HBr.	HI.	HAzO ³ .	HClO ⁴ .	HCl.	HBr.	HI.	HAzO ³ .	HClO ⁴ .
0.....	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»	»
25.....	111	121	106	114	102	43	50	60	54	76	25	26	30	29	30
50.....	97	99	94	102	99	44	48	40	48	44	20	19	18	19	20
75.....	104	102	100	108	99	46	57	58	54	45	26	24	25	24	21
100.....	109	108	106	112	104	52	50	54	52	50	26	26	27	28	28
125.....	116	114	110	118	110	55	62	64	52	51	30	30	29	30	29
150.....	123	115	116	126	118	57	50	59	62	58	33	31	31	28	30
175.....	129	130	128	132	127	61	63	63	60	57	35	36	38	34	39
200.....	137	140	132	142	130	67	71	»	66	64	31	37	32	32	31
225.....	146	148	142	142	140	65	87	»	66	63	42	36	38	36	37
250.....	156	157	148	146	157	70	91	»	70	74	38	41	42	44	42
275.....	166	160	160	»	158	75	102	»	74	74	49	47	48	46	42
300.....	178	175	170	»	172	83	103	»	90	82	40	52	»	38	44
325.....	198	193	172	»	»	»	»	»	100	»	54	»	»	48	54
350.....	227	226	206	»	»	»	»	»	110	»	58	»	»	64	53
375.....	263	267	240	»	»	»	»	»	148	»	68	»	»	54	»
400.....	321	315	290	»	»	»	»	»	292	»	85	»	»	78	»

que les vitesses de réaction sont comprises entre une limite supérieure et une limite inférieure; on est fondé à considérer comme comparables entre eux les parallépipèdes de marbre qui donnent la plus grande vitesse et qui, dans des essais successifs, conduisent toujours à des résultats semblables. Aussi ai-je rejeté, comme erronés, pour chaque acide, les résultats conduisant à des vitesses ne coïncidant pas entre elles et avec la vitesse maximum.

On voit que la durée des dégagements de volumes égaux de CO² est indépendante de la nature de l'acide, mais qu'elle augmente très rapidement avec la température. Cette remarque permet de dresser le tableau suivant, qui exprimera la vitesse moyenne générale de la réaction, de 25 centimètres cubes en 25 centimètres cubes, aux trois températures indiquées.

VOLUMES DE CO ² .	VITESSES $V = \frac{25}{t}$.		
	Température, 15°.	Température, 35°.	Température, 55°.
0.....	»	»	»
25.....	0,225	0,440	0,895
50.....	5,254	0,609	1,315
75.....	0,245	0,480	1,041
100.....	0,231	0,470	0,892
125.....	0,219	0,460	0,862
150.....	0,208	0,423	0,806
175.....	0,193	0,431	0,694
200.....	0,183	0,390	0,757
225.....	0,174	0,317	0,657
250.....	0,162	0,316	0,609
275.....	0,163	0,308	0,520
300.....	0,143	0,277	0,555
325.....	0,126	0,230	0,490
350.....	0,114	0,227	0,423
375.....	0,097	0,168	0,403
400.....	0,086	0,085	0,301

On peut traduire ces résultats graphiquement. A cet effet, on choisira les vitesses V comme ordonnées, et comme abscisses, non pas les temps nécessaires au débit des 25 centimètres cubes successifs de CO², mais les volumes de CO² exprimés en centimètres cubes dans la première colonne. L'avantage de cette disposition est très grand. En effet, chaque portion d'acide employé donnant, comme je l'ai dit plus haut, le même volume de 522 centimètres cubes de CO² à la température de 15° et sous la pression normale, l'axe des abscisses est complètement déterminé et l'on connaît non seulement le pied de l'ordonnée correspondant à la vitesse initiale, mais encore le pied de l'ordonnée de la fin de la réaction. De cette façon, le point le plus difficile à déterminer avec exactitude pour l'expérience est fixé avec une certitude absolue.

On voit, si l'on trace le diagramme des vitesses, que, pour une même température, la vitesse de la réaction n'est pas la plus grande

au début, bien qu'alors la concentration soit la plus forte : elle grandit depuis zéro jusqu'à ce qu'il y ait environ 50 centimètres cubes de CO_2 produits. Ce fait est peut-être accidentel.

Après le dégagement des 50 centimètres cubes, la vitesse varie, d'instant en instant, avec la concentration. Le diagramme devient alors une ligne remarquablement droite depuis le point correspondant à 50 centimètres cubes jusqu'à celui se rapportant à 300 centimètres cubes. Cela prouve bien que la vitesse de la réaction est simplement proportionnelle à la concentration de l'acide, et que la présence des sels de calcium n'a pas, alors, d'influence sensible.

Si l'on prolonge cette droite, elle coupera d'une part l'axe des ordonnées en un point qui pourra être considéré comme exprimant la vitesse à l'origine, c'est-à-dire celle que l'on observerait si la réaction débutait par la plus grande vitesse; d'autre part, cette droite coupera l'axe des abscisses en un point qui devra marquer la fin de la réaction.

Effectivement ce point tombe à 522 unités de l'origine. C'est là une vérification qui rassure complètement, je pense, sur l'exactitude du travail.

Enfin, après la région de 300 centimètres cubes, le diagramme s'écarte de la droite que je viens de faire connaître. La vitesse de la réaction a une valeur dépassant celle qu'elle devrait prendre si elle variait toujours proportionnellement à la concentration. La raison de ce fait particulier se trouve peut-être dans l'action exercée par les sels de calcium, dont la quantité a été toujours en augmentant. Ce qui tend à le faire supposer, c'est que le sens du phénomène est précisément conforme à celui qu'Ortward a fait connaître quand il a montré que la *force des acides monobasiques* augmentait par la présence de leurs sels. Cependant, on ne peut considérer cette explication comme acquise aujourd'hui, car il n'est pas impossible que, vers la fin de la réaction, les acides fortement dilués n'attaquent inégalement le marbre et ne l'émiettent comme le font les acides organiques plus faibles déjà par leur nature.

J'arrive maintenant au point principal de ces recherches : à l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

En comparant, pour chaque débit de 25 centimètres cubes de CO_2 , la vitesse de la réaction à 35° avec celle de 15° , puis la vitesse de 55° avec celle de 35° , on a

VOLUMES DÉBITÉS.	QUOTIENTS des vitesses de 35° par celles de 15° .	QUOTIENTS des vitesses de 55° par celles de 35° .
50.....	2,39	2,15
75.....	1,96	2,16
100.....	2,11	1,82
125.....	2,11	1,86
150.....	2,03	1,90
175.....	2,22	1,61
200.....	2,15	1,90
225.....	1,98	1,89
250.....	1,95	1,92
275.....	1,80	1,69
300.....	1,93	2,00
325.....	1,97	1,96
350.....	1,99	1,89
Moyennes.....	2,03	1,90

Ou bien, comme moyenne générale, 1,98.

C'est-à-dire que pour des différences de température de 20° les vitesses varient, très approximativement, du simple au double. Cette relation est exprimée par l'équation exponentielle :

$$V = K \cdot 2^{\frac{t}{20}}; \text{ ou plus exactement par } V = K \cdot 2^{\frac{t}{20,29}}.$$

Cependant la seconde relation ne diffère pas assez de la première pour que, en pratique, on n'adopte pas celle-ci; d'autant plus que la différence de $\frac{t}{20}$ et $\frac{t}{20,29}$ est de l'ordre des erreurs d'observation.

Si l'on tient compte des résultats mentionnés au sujet de l'influence de la concentration des acides (C) et de la surface du marbre (S) sur la vitesse de réaction, on peut écrire la relation

$$V = KCS(2)^{\frac{t}{20}}.$$

Le coefficient de proportionnalité K est le même pour les acides mentionnés plus haut; il varie probablement avec la nature des carbonates et avec la nature du dissolvant des acides.

Je suis occupé, pour le moment, de la solution de ces questions; j'espère avoir, sous peu, l'honneur de faire part à la Société chimique des résultats complémentaires de ce travail.