

Sur la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène.

(*Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e sér., t. XXIX, n^o 4, pp. 479-489, 1895.)

La chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène est encore inconnue; au moins ne trouve-t-on aucun renseignement à son sujet dans les travaux de physique ou de chimie publiés jusqu'à ce jour. La raison de cette lacune qui concerne une substance dont la découverte remonte aujourd'hui à plus de trois quarts de siècle se trouve, sans doute, dans les difficultés extraordinaires que l'on a toujours rencontrées dans la préparation du peroxyde d'hydrogène à l'état de pureté. Aussi longtemps que l'on n'a pas su débarrasser ce corps, par la voie de la distillation, des matières qui peuvent l'accompagner, la mesure de ses constantes physiques n'était pas possible. Les conditions sont changées à présent. Ayant pu préparer dernièrement, l'Académie s'en souvient (*), près d'un quart de kilogramme de peroxyde d'hydrogène pur, en vue de constater ses propriétés optiques, j'ai utilisé une partie de ce produit pour un essai de détermination de sa chaleur spécifique.

Le travail dont j'ai l'honneur de rendre compte à présent, fournira peut-être quelques données complémentaires sur la constitution de la singulière substance dont nous devons la découverte à Thénard. En effet, la chaleur spécifique d'un corps ne dépend pas seulement de la chaleur de ses atomes, mais elle est aussi fonction du *travail intérieur* qui s'accomplit quand des variations de température amènent un changement de volume dans un sens ou dans un autre.

Celui-ci, à son tour, dépend à un haut degré de la réalisation plus

ou moins complète de l'énergie qui se trouve à l'état potentiel dans les éléments. Notre savant confrère M. P. De Heen (*) a mis ce point en lumière, particulièrement pour les corps liquides, dans un travail où il conclut ainsi : « La variabilité de la chaleur spécifique des liquides avec la température est due aux variations de la *chaleur latente de dissociation chimique*. »

Nous verrons plus loin comment cette proposition se vérifie pour le peroxyde d'hydrogène; pour le moment, nous passerons à l'exposé succinct des mesures qui ont été possibles.

* *

Méthode suivie.

L'expérience m'ayant démontré que le peroxyde d'hydrogène sec se dissout dans l'eau pure avec un dégagement notable de chaleur, la méthode dite *des mélanges* ne pouvait être suivie que si l'on empêchait tout contact immédiat du peroxyde avec l'eau du calorimètre. C'était là un inconvénient dont l'effet était d'augmenter les chances d'erreur des résultats. En outre, la méthode des mélanges ne permet que bien difficilement d'observer la variation de la chaleur spécifique pour des intervalles successifs de température.

Ces deux motifs m'ont déterminé à suivre la méthode du *refroidissement*. On sait que dans le cas de son application à des corps liquides, elle conduit à des résultats satisfaisants parce qu'il est toujours possible de combattre le défaut de conductibilité des liquides par le jeu d'un agitateur.

Le peroxyde d'hydrogène (ou ses solutions dans l'eau) a toujours été employé au même volume de 10 centimètres cubes; le liquide était enfermé dans un vase nécessairement en verre, très léger (il pesait 5^{gr}368), et suspendu au centre de l'enceinte noircie, dont la température a été maintenue constante à 12°3 à l'aide d'un courant d'eau. Le thermomètre plongeant dans le liquide soumis à l'examen était divisé en demi-dixièmes de degré. La durée du refroidissement était mesurée, de 5° en 5°, de 50° à 20°, à l'aide d'un chronographe.

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XXIX, p. 363, 1895.

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. VIII, p. 240, 1884.

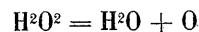
Le calcul de la chaleur spécifique a eu lieu suivant la formule bien connue :

$$\frac{PC + \mu}{P'C' + \mu} = \frac{t}{t'}$$

mais en se servant des simplifications que j'ai fait connaître dans mon travail sur la chaleur des alliages de plomb et d'étain (*). La valeur de la constante μ , qui représente la chaleur du vase en verre, d'une partie du thermomètre et de l'agitateur, a été déterminée pour chaque intervalle de 5° en plaçant dans l'appareil, successivement, 10 grammes d'eau pure et 157 grammes de mercure, dont la chaleur spécifique est bien connue.

Résultats obtenus.

Avant de passer à l'exposé des résultats *constants* que j'ai pu obtenir à l'aide de solutions, à des titres divers, de peroxyde d'hydrogène dans l'eau pure, je dois dire que j'ai échoué dans toutes les mesures entreprises sur le peroxyde, soit sec, soit même à un titre dépassant 90 %. Quand on élève la température du peroxyde d'hydrogène contenu dans le vase en verre, il se développe toujours des bulles d'oxygène, d'autant plus abondamment que la température est plus élevée. Si l'on détermine alors la chaleur spécifique de degré en degré, on constate que celle-ci s'élève de 1 à 2 % de sa valeur initiale, quand la température s'abaisse de 50° à 20°; en outre, sa valeur est de 15 % environ plus élevée que celle du peroxyde d'hydrogène dissous dans l'eau à un titre plus faible, quand on déduit, par le calcul, de la chaleur de la solution, celle de l'eau pure. Ces anomalies s'expliquent aisément si l'on fait attention que le peroxyde d'hydrogène est en voie de décomposition dans le calorimètre. On mesure alors non seulement sa chaleur propre, mais encore celle qui devient libre par sa conversion en eau et en oxygène. Thomsen a fait voir, en effet, que la décomposition exprimée par



est accompagnée d'une mise en liberté de 23,059 calories (**). La

(*) *Bulletins de l'Académie royale de Belgique*, 3^e série, t. XI, p. 335, 1886.

(**) *Thermochemische Untersuchungen*, t. II, p. 59. Leipzig, 1882.

substance devient donc une source de chaleur et ne se prête pas à une mesure de la chaleur spécifique. Celle-ci ne pourra avoir lieu que si l'on parvient à arrêter la décomposition du peroxyde sec. Les nombreuses tentatives que j'ai faites à cet égard n'ont pas réussi, mais j'ai pu mesurer, sans accident, la chaleur spécifique de solutions de peroxyde d'hydrogène à divers titres. La connaissance de ces valeurs spéciales nous renseignera sur l'influence exercée sur la chaleur spécifique par une proportion plus ou moins grande d'eau et nous permettra d'arriver, au moins d'une façon indirecte, à la chaleur du peroxyde lui-même.

Il me paraît sans utilité de reproduire ici tous les éléments des calculs. Je dirai seulement que pour chaque solution, j'ai fait quatre séries d'observations, et que j'ai pris pour base des calculs les chaleurs spécifiques du mercure déterminées par Winkelmann, et les chaleurs de l'eau déterminées par von Münchhausen, telles qu'elles figurent dans les *Tableaux de Landolt et Börnstein*, pages 521 et 551 de l'édition de 1894.

La première colonne, T, des tableaux qui suivent, donne les intervalles de température; la deuxième, S, donne la chaleur spécifique des solutions pour les intervalles correspondants, et la troisième, C, donne la chaleur spécifique *calculée* pour le peroxyde d'hydrogène, en déduisant des valeurs S la chaleur de l'eau contenue dans la solution. Les nombres C ne représenteraient donc la chaleur spécifique que si la chaleur de la solution était simplement la somme des chaleurs de ses constituants, ce qui n'est pas nécessairement le cas.

SOLUTION N° 1 (10 centimètres cubes pèsent 13^{gr}6440, comprenant 10^{gr}1700 de H²O² et 3^{gr}4740 de H²O; soit 74.54 %) :

T.	S.	C.
50 à 45	0,7887	0,6939
45 à 40	0,7865	0,6944
40 à 35	0,7854	0,6936
35 à 30	0,7838	0,6944
30 à 25	0,7821	0,6906
25 à 20	0,7802	0,6890
MOYENNE : 50 à 20	0,7845	0,6893

SOLUTION N° 2 (10 centimètres cubes pèsent 15^{gr}5654, comprenant 9^{gr}5600 de H²O² et 5^{gr}8054 de H²O; soit 71.54 %):

T.	S.	C.
50 à 45	0,7629	0,6879
45 à 40	0,7684	0,6832
40 à 35	0,7645	0,6800
35 à 30	0,7616	0,6755
30 à 25	0,7566	0,6693
25 à 20	0,7548	0,6677
MOYENNE : 50 à 20	0,7615	0,6739

SOLUTION N° 3 (10 centimètres cubes pèsent 12^{gr}7644, comprenant 7^{gr}7200 de H²O² et 5^{gr}0444 de H²O²; soit 60.48 %):

T.	S.	C.
50 à 45	0,7846	0,6307
45 à 40	0,7828	0,6290
40 à 35	0,7815	0,6289
35 à 30	0,7800	0,6271
30 à 25	0,7784	0,6257
25 à 20	0,7766	0,6243
MOYENNE : 50 à 20	0,7806	0,6276

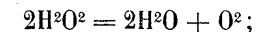
SOLUTION N° 4 (10 centimètres cubes pèsent 11^{gr}5612, comprenant 5^{gr}8910 de H²O² et 7^{gr}4702 de H²O; soit 54.25 %):

T.	S.	C.
50 à 45	0,8844	0,6238
45 à 40	0,8826	0,6225
40 à 35	0,8828	0,6212
35 à 30	0,8791	0,6206
30 à 25	0,8772	0,6190
25 à 20	0,8753	0,6175
MOYENNE : 50 à 20	0,8802	0,6208

SOLUTION N° 5 (10 centimètres cubes pèsent 11^{gr}0550, comprenant 5^{gr}5820 de H²O² et 7^{gr}6730 de H²O; soit 50.59 %):

T.	S.	C.
50 à 45	0,9564	0,8117
45 à 40	0,9538	0,8079
40 à 35	0,9523	0,8077
35 à 30	0,9503	0,8061
30 à 25	0,9483	0,8039
25 à 20	0,9460	0,8019
MOYENNE : 50 à 20	0,9512	0,8065

Conclusions. — Si l'on compare les valeurs moyennes S, on voit que la chaleur spécifique des solutions diminue d'abord, quand la proportion d'eau augmente, pour se relever ensuite : c'est la solution à 71,54 % qui a la plus faible chaleur spécifique. La raison d'être de ce *minimum apparent* est plus facile à saisir par la comparaison des valeurs C qui représentent, comme il est dit plus haut, la chaleur des solutions, déduction faite de la chaleur spécifique de la proportion d'eau qu'elles renferment. La solution n° 1, la plus riche en peroxyde d'hydrogène, donne pour C une valeur élevée, diminuant moins avec la température que les suivantes. Elle est très probablement encore le siège d'une décomposition, de sorte que la chaleur C qu'elle accuse serait la somme de la chaleur spécifique et de la chaleur devenue libre par la conversion



elle ne donne qu'un renseignement approché sur la chaleur spécifique.

Si cette supposition est fondée, on devra regarder la valeur la plus petite de C comme la moins influencée par la décomposition de la matière.

En fait, cette valeur la plus petite nous est fournie par la solution n° 4, dont le titre de 54,25 % est assez faible pour donner de la stabilité au produit. On constate alors la valeur moyenne 0,6208, avec la

différence 0,0065 entre les limites de température des observations.

Néanmoins, si le titre en peroxyde d'hydrogène s'abaisse encore (solution n° 5), on voit la chaleur se relever d'une manière considérable : elle passe de 0,6208 à 0,8065. Comme une décomposition est *a fortiori* exclue ici, si elle n'est déjà pas admise pour le n° 4, on devra en conclure que la solution de peroxyde d'hydrogène se comporte, sous le rapport de la chaleur spécifique, comme les solutions d'alcool dans l'eau, pour lesquelles la chaleur spécifique est plus grande que la somme des chaleurs des parties constituantes. La conséquence immédiate de cette remarque est que le nombre 0,6208 doit déjà être trop grand et ne représenter, en somme, qu'une *limite supérieure* de la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène.

Cela étant, il est de grand intérêt de comparer ce nombre avec celui que l'on obtient si l'on applique la loi de Wœstyn, sur les chaleurs spécifiques des corps composés, au peroxyde d'hydrogène.

Cette loi, qui a d'ailleurs été vérifiée par Regnault, admet que les corps simples exigent la même quantité de chaleur pour s'échauffer également, soit quand ils sont libres, soit quand ils sont engagés dans des combinaisons de même genre. Par exemple, pour un oxyde de formule R^mO^n , dont la chaleur spécifique serait C , on aurait

$$(R^mO^n)C = mRc_1 + nOc_2,$$

c_1 et c_2 étant les chaleurs des éléments.

Cette formule a servi à calculer la chaleur inconnue de l'oxygène; on a trouvé $c_7 = 0,528$ (*) en moyenne.

Si l'on compare, d'après ces données, la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène avec celle de l'eau, on posera les relations :

$$H^2O \times 1 = 2H \times c_1 + O \times 0,328 \quad (1)$$

$$H^2O^2 \times x = 2H \times c_1 + 2O \times 0,328 \quad (2)$$

(*) A titre de preuve, considérons l'oxyde de cuivre CuO , pour lequel $C = 0,1420$ et $c_1 = 0,0932$; alors on a

$$CuO \times 0,1420 = Cu \times 0,0932 + O \times c_2,$$

ou
d'où

$$79,4 \times 0,1420 = 63,4 \times 0,0932 + 16 \times c_2;$$

$$c_2 = 0,335.$$

et si l'on élimine entre ces relations $2H \times c_1$, il vient :

$$H^2O^2 \times x = H^2O \times 1 + O \times 0,328,$$

et en écrivant la valeur des molécules H^2O^2 et H^2O ainsi que celle de l'atome O :

$$34 \times x = 18 \times 1 + 16 \times 0,328;$$

enfin :

$$x = 0,6840.$$

Ce nombre est, on le voit, plus élevé que 0,6208 qui nous donne une limite supérieure de la chaleur spécifique du peroxyde d'hydrogène; il résulte nécessairement de là que le travail intérieur du peroxyde d'hydrogène est plus faible que celui de l'eau.

En résumé, les faits s'accordent pour démontrer, d'une part, la consommation incomplète de l'énergie chimique potentielle des éléments H^2 et O^2 dans leur combinaison H^2O^2 , et d'autre part, la proposition de notre savant confrère M. De Heen, rappelée plus haut, ensuite de laquelle les variations de la chaleur spécifique des liquides dépendent de la « dissociation » (ou disgrégation) chimique.