

Zeitschrift: Archives des sciences physiques et naturelles
Band: 7 (1925)

Artikel: L'accélération, par le refroidissement, de certaines réactions et l'énergie d'activation moléculaire
Autor: Briner, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-740739>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 07.10.2024

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

rience de l'albumine d'œuf), on obtient une stabilité de poids durable.

Avant l'exp.	Après 15 heures	Après 25 heures
1,35 gr.	1,35 gr.	1,40 gr.

Solution employée: 100 cc solution de Locke + 12 gr. albumine d'œuf fraîche.

$$\Delta = - 0^{\circ},59 .$$

$$P_H = 8 .$$

Nous reviendrons sur ce phénomène qui mérite d'être approfondi.

La relation détaillée de nos expériences paraîtra dans un mémoire plus complet.

*(Travail du laboratoire de parasitologie
de l'Université de Genève.)*

E. BRINER. — *L'accélération, par le refroidissement, de certaines réactions et l'énergie d'activation moléculaire.*

Dans sa théorie de l'activation moléculaire, Arrhénius part du principe que la vitesse augmente toujours avec l'accroissement de température, principe qui, jusqu'à ces dernières années, ne souffrait pas d'exception. Arrhénius applique ensuite aux phénomènes la loi régissant le déplacement d'équilibre en fonction de la température et il arrive à l'équation $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{\omega}{RT^2}$, où k est la constante de vitesse, T la température et ω l'énergie d'activation, c'est-à-dire l'énergie absorbée par une molécule lors de son activation. Pour expliquer l'origine de cette énergie d'activation, deux théories sont en présence. La théorie radiochimique (J. Perrin, Mac Lewis) qui l'attribue à un apport d'énergie venant de l'extérieur sous forme de radiations. Dans l'autre théorie, l'énergie d'activation proviendrait d'un phénomène interne.

Le but de cette communication est de signaler deux cas où la vitesse de réaction, au lieu d'augmenter avec l'accroissement de température, selon la loi admise généralement, s'élève lors du refroidissement. De ces deux cas, la réaction de peroxydation de l'oxyde d'azote a été plus particulièrement étudiée dans

les laboratoires de chimie théorique de Genève (E. Briner, W. Pfeiffer, et G. Malet); il a été trouvé que cette vitesse augmentait dans le rapport de 1 à 100 environ lorsque la température s'abaisse de 0° à celle de l'oxygène liquide. Or, la diminution de la constante de vitesse avec l'élévation de température entraîne, comme conséquence immédiate, une énergie d'activation négative, ce qui affecte directement l'une des bases de la théorie de l'activation moléculaire. Ce renversement d'un phénomène ne paraît pas, à première vue, en faveur d'une théorie générale; il s'accommoderait mieux de l'intervention d'une réaction interne qui serait différente d'un système à un autre.

E. BRINER, J. DE TSCHARNER et H. PAILLARD. — *L'oxydation au moyen de l'ozone. Application à l'obtention de quelques parfums.*

Comme suite à des recherches qui ont fait l'objet d'une communication précédente, les auteurs ont étudié par de nombreux essais systématiques, dans différentes conditions, l'ozonation de l'isoeugénol, du méthylisoeugénol, de l'isosafrol, et de l'anéthol, qui fournissent respectivement la vanilline, la méthylvanilline, l'héliotropine et l'aldéhyde anisique (aubépine artificielle). Les propriétés suivantes sont plus particulièrement intéressantes à signaler: la vanilline est protégée contre une ozonation ultérieure en acide vanillique par la présence du groupe OH qui, comme l'ont montré Moureu et Dufraisse, fonctionne comme antioxygène. L'héliotropine, ne possédant pas ce groupe OH, se transforme par l'ozonation, en plus ou moins grandes proportions en acide pipéronylique. De là une diminution du rendement de l'ozonation. Il en est de même pour l'aldéhyde anisique qui est transformé en acide anisique. Dans ce dernier cas cependant, l'ozonation à basse température et à haute concentration en ozone, a contribué à améliorer les rendements, comme dans le cas de la vanilline et du camphre. L'action de l'ozone sur le méthyl-p-crésol n'a pas fourni d'aldéhyde anisique, ce qui était à prévoir, étant donnée la résistance du groupe CH₃ à l'oxydation par l'ozone. Il résulte, entre autres, de ces constatations que l'ozonation dans de bonnes conditions de rendement,