

Une histoire des solutions aqueuses

Résumé Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, il y a confusion entre dissolution et réaction chimique. C'est ainsi que Lavoisier et Wenzel étudient la dissolution des métaux par les acides et que parmi les idées fondamentales de Berthollet, il en est une, qui conduira à sa querelle avec Proust, selon laquelle il y a une identité complète entre la dissolution et la réaction chimique. Ce n'est que suite à la théorie atomique de Dalton que la distinction entre mélange physique et combinaison chimique sera réalisée. Mais si nous considérons le phénomène de dissolution proprement dit (dissolution dans l'eau d'un sel, du sucre...), comment ont évolué les conceptions ?

Mots-clés Histoire, solutions, ions, électrolytes, dissociation, liaison hydrogène.

Abstract A history of aqueous solutions

Until the end of the 18th century, there was confusion between dissolution and chemical reaction. Thus Lavoisier and Wenzel studied the dissolution of metals by acids and that among the fundamental ideas of Berthollet there was one, which led to his quarrel with Proust, according to which there is a complete identity between dissolution and chemical reaction. It is only following Dalton's atomic theory that the distinction between physical and chemical combinations will be made. But if we consider the phenomenon of dissolution itself (dissolution in water of a salt, sugar...), how have the conceptions evolved?

Keywords History, solutions, ions, electrolytes, dissociation, hydrogen bond.

Le mécanisme de la dissolution

Pour les cartésiens (Descartes, Lémery, Stahl), une dissolution résulte de l'interposition des particules du corps dissous aux particules de solvant. Par exemple pour René Descartes (1596-1650), dans l'eau de mer, parmi les particules allongées, lisses, flexibles et glissantes comme de petites anguilles qui constituent proprement l'eau douce, se trouvent des bâtonnets rigides et aigus qui sont les parties constituantes du sel marin ; la forme et la grosseur de ces particules, deux éléments qui constituent l'eau de mer, en expliquent à souhait toutes les propriétés [1, p. 21]. Pour Georg Ernst Stahl (1659-1734), en 1720, la dissolution, qui entraîne la désagrégation des corps, résulte de la pénétration dans les pores des corps d'un dissolvant supposé continu. C'est un mécanisme nécessitant l'adéquation entre les figures du dissolvant et des pores des corps (et vice versa). Hermann Boerhaave (1668-1738) a souligné en 1732 la différence entre la dissolution par un menstrue⁽¹⁾ et le simple mélange, et il remarque la symétrie de l'action des deux réactifs : « *(quand) un menstrue agit sur un corps, il se dissout également comme le corps qu'il est occupé à dissoudre* » [2, p. 281]. Boerhaave, comme Stahl et ses disciples, conçoit le mouvement comme une condition nécessaire au mécanisme de la réaction : « *La propriété dissolvante d'un menstrue consiste donc en ce que ses particules s'appliquent de tous côtés à celles du corps qui doit être dissous, s'insinuent, se mettent entre et, par là même, les divisent* » [2, p. 281]. Il souligne de plus que l'action d'un menstrue n'altère pas les particules ultimes du corps qu'il dissout [3, p. 94].

Les newtoniens donnent des interprétations de la dissolution faisant intervenir des forces qui contrarient les attractions de cohésion. Pour Isaac Newton (1643-1727), la dissolution des sels ou du vitriol⁽²⁾ résulte de l'existence d'une force répulsive entre les parties de sels ou de vitriol : « *par laquelle elles se fuient mutuellement, ou du moins qu'elles attirent l'eau plus fortement qu'elles ne s'attirent les unes les autres ?* » [4, p. 469]. Pieter van Musschenbroek (1692-1761) avance des arguments

identiques pour interpréter la dissolution des sels dans l'eau [5, p. 331].

Pour les cartésiens comme pour les newtoniens, la dissolution ne modifie par l'identité des corps. La dissolution peut être qualifiée d'union agrégative au sens de Stahl. Par contre pour l'école empirique, il en va autrement. C'est ce que montrent les écrits de Gabriel Venel (1723-1775) dans les articles « mixte »⁽³⁾ et « mixtion » de l'Encyclopédie (1751-1780) : « [...] *Une certaine quantité d'eau s'unit par le lien d'une vraie mixtion à une quantité déterminée de sel, et constitue un liquide aqueux qui est un vrai mixte* » [6, p. 595].

Même s'il utilise le terme dissolution dans un sens différent de celui actuellement admis, Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) fait bien la différence entre la « solution » d'un sel et la « dissolution des métaux par les acides » : « *Dans la solution des sels, les molécules salines sont simplement écartées les unes des autres, mais ni le sel, ni l'eau n'éprouvent aucune décomposition, et on peut les retrouver l'un et l'autre en même quantité qu'avant l'opération* » ; alors que dans la dissolution des métaux : « *Aucune des substances après la dissolution n'est dans le même état où elle était auparavant* » [7, tome 2, p. 423]. Claude Louis Berthollet (1748-1822) adopte le point de vue de Venel en établissant une identité entre la dissolution d'un sel et la réaction chimique : « *Toute action chimique entre deux substances différentes... forme ou tend à former entre elles une union... C'est à cette réunion des deux substances, ainsi qu'à l'acte qui l'a produite, que l'on donne le nom de combinaison* ». Mais le plus souvent, la dissolution n'est due « *qu'à une faible combinaison qui n'a pas fait disparaître les propriétés caractéristiques du corps dissous* » [8, p. 59-60].

Louis Jacques Thenard (1777-1857) s'interroge en 1834 sur le mécanisme de la dissolution : « *Comment se fait-il, par exemple, que le sel se dissolve dans l'eau ? C'est que la force de cohésion du sel est moins grande que son affinité pour l'eau, et que les atomes intégrants⁽⁴⁾ du nouveau composé se placent à une telle distance les uns des autres que ce composé affecte l'état liquide* » [9, p. 505-506]. Les fondateurs de la « mécanique chimique »,

comme Henri Sainte Claire Deville (1818-1881), adopteront le point de vue de Berthollet selon lequel : « [...] la combinaison et la dissolution ne peuvent être caractérisées que par un changement d'état » [10, p. 5]. Restait à préciser en quoi consiste ce changement d'état pour les sels ? Comment se produit la dissociation ? Un nouveau domaine de recherche, l'électrochimie, né suite à la découverte de la pile de Volta, se consacra à la recherche des réponses à ces questions.

La composition des solutions aqueuses

La décomposition des solutions par électrolyse

Le 20 mars 1800, Alessandro Volta (1745-1827) adresse une lettre à Joseph Banks (1743-1820), président de la Royal Society de Londres, à propos de la pile qu'il venait de construire. Pour lui, la tension observée était générée au contact métal-métal entre les disques de zinc et d'argent. Entre sa réception et sa publication, Banks a fait connaître le manuscrit de Volta à quelques-uns de ses amis de la Royal Society. Parmi eux, Anthony Carlisle (1768-1840), un chirurgien de l'hôpital de Westminster, prend l'initiative de confectionner sa propre pile. Il invite ensuite son ami William Nicholson (1753-1815) à étudier en sa compagnie les effets du nouvel objet sur la décomposition de l'eau par l'action du courant. Ils mettent en évidence le dégagement d'un gaz au pôle supérieur de la pile (le zinc), qu'ils pensèrent être de l'hydrogène. Johan William Ritter (1776-1810) confirma leurs résultats en observant la formation d'hydrogène et d'oxygène (figure 1).

Au début du XIX^e siècle, plusieurs savants portent leur attention sur la décomposition électrochimique obtenue avec la pile de Volta, avec comme objectif d'élucider les causes de la décomposition des corps par l'électricité. Antoine Fourcroy (1755-1809) pensait que le fluide galvanique⁽⁵⁾ (différent de l'électricité) allait de la borne positive à la borne négative de la pile. En quittant la borne positive, ce fluide décomposait l'eau, se combinait à l'hydrogène pour donner un liquide et l'oxygène se dégageait. Ce fluide passait ensuite à la borne négative où il abandonnait son hydrogène qui se dégageait également. Berthollet interprète en 1803 la décomposition de l'eau par l'électricité de la pile avec beaucoup de circonspections en supposant simplement que « l'électricité positive »⁽⁶⁾ a la propriété de favoriser plus le dégagement de l'oxygène et « l'électricité négative » d'être plus favorable au dégagement de l'hydrogène.

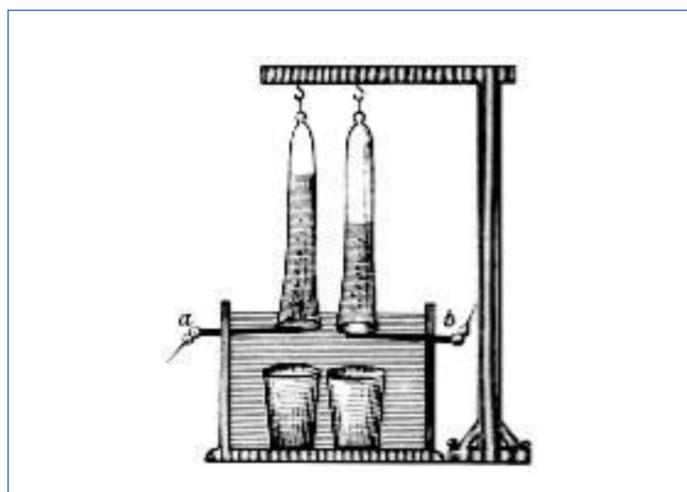


Figure 1 - Illustration de l'électrolyse de l'eau par Ritter.

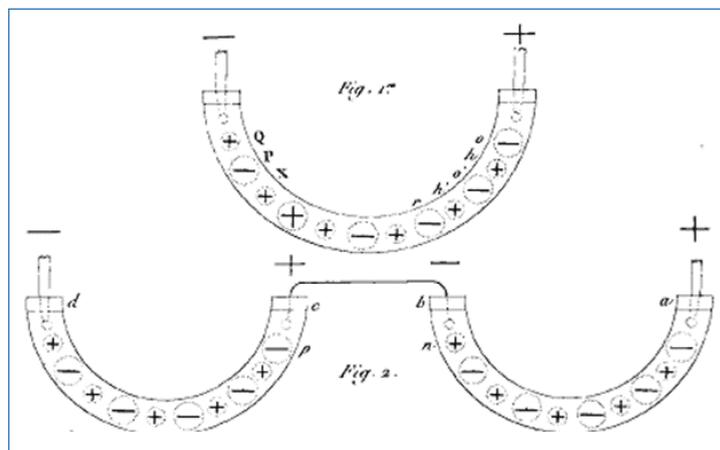


Figure 2 - Représentation par Grotthuss du déplacement du courant dans une cellule à électrolyse simple (Fig. 1) ou double (Fig. 2). Le signe + représente l'hydrogène ; le signe - l'oxygène (avec une erreur Fig. 1).

Restait à expliquer comment s'effectuait le transport invisible des éléments entre les deux pôles où s'effectuait la décomposition de l'eau. Christian Theodor Johann von Grotthuss (1785-1822) chercha à résoudre cette énigme. Sa théorie est présentée dans deux mémoires parus en 1806 et 1807. On en donnera une présentation simplifiée tirée de l'ouvrage de Pierre Bianco [11] et de la thèse d'Axel Petit [12] :

- il existe une polarité entre les molécules d'eau sollicitées par l'agent électrique, comme il existe un pôle positif et un pôle négatif dans la colonne de Volta ;
- au moment de la décomposition de l'eau, il s'opère un partage de l'électricité entre l'hydrogène qui doit acquérir une charge positive et l'oxygène qui se charge négativement ;
- l'oxygène est attiré par le pôle positif de la pile, l'hydrogène par le pôle négatif ;
- il en résulte que lorsque la molécule d'eau représentée par HO cède son oxygène au fil+, son hydrogène se trouve ré-oxygéné par l'arrivée d'une autre molécule d'oxygène O [...], le même phénomène ayant lieu en sens contraire à l'autre pôle (figure 2).

Dans ces conditions, « on conçoit, écrit Grotthuss [13, p. 368], que [...] les molécules d'eau situées aux extrémités des fils conducteurs seront seules décomposées tandis que toutes celles placées intermédiairement, échangeront réciproquement et alternativement leurs principes composant, sans changer de nature ».

C'est avec l'étude de l'action de la pile sur les solutions salines que la théorie des solutions s'est construite. Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) et Wilhelm Hisinger (1766-1852) publient en 1803 les résultats de leurs travaux sur les solutions salines. Ayant constaté que [14, p. 72] : « [...] les éléments de ce liquide se séparent, l'oxygène et les acides sont repoussés du pôle négatif vers le positif, et les corps combustible, ainsi que les bases salifiables le sont du pôle positif vers le négatif », Berzelius affirme que « les corps qui sont près de se composer montrent des électricités libres opposées ». Il considère les sels comme formés d'un acide et d'une base ; les acides étant des oxydes électro-négatifs et les bases des oxydes électro-positifs [14, p. 80]. C'est la base de la théorie du « dualisme électrochimique » qui sera étendue à tous les corps [14, p. 85] : « [...] en admettant que les corps sont composés d'atomes, nous pouvons nous représenter que chacun des atomes possède une polarité électrique d'où dépendent les phénomènes électrochimiques et leur réunion et dont l'inégale intensité est la cause de la différence de force avec

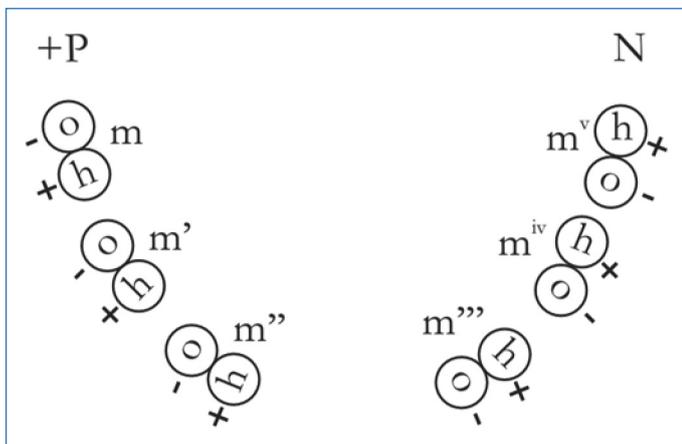


Figure 3 - Représentation de la conduction du courant par Ampère.

laquelle s'exercent leurs affinités ». Berzelius se fait également une idée précise de la manière dont l'électricité est portée par les corps électropositifs et électronégatifs. Il établit une analogie entre les corps électrisés macroscopiques et les atomes et molécules, invisibles à l'œil nu : « car on ne peut pas concevoir une portion d'un corps élémentaire qui n'ait point les propriétés du tout » [14, p. 85]. Partant de sa conviction que les corps macroscopiques sont dotés d'une polarité, et selon son analogie macroscopique microscopique, tous les atomes sont dotés d'une polarité qui influe sur les phénomènes électrochimiques. Berzelius défend ainsi une électrochimie atomiste. Enfin, comme Davy et à la différence de Volta, Berzelius affirme en 1831 que l'origine de la force électrochimique est due à l'action chimique. Ce point de vue est également défendu par André Marie Ampère (1775-1836). Pour expliquer la conduction du courant dans la cellule d'électrolyse, Ampère, qui adopte les substances électropositives et électronégatives de Berzelius, partage en outre l'idée de Grotthuss d'une succession de décompositions et de recompositions des molécules d'eau (figure 3).

Les ions en solution [12, 15]

Avec Michael Faraday (1791-1867), élève et successeur de Davy, et avec l'aide de son médecin personnel, Whitlock Nicoll (1786-1838), puis d'un spécialiste de terminologie scientifique, William Whewell (1794-1866), l'électrochimie va se doter d'une terminologie précise :

- les pôles sont remplacés par les électrodes (qui sont les surfaces par lesquelles le courant entre et sort de la solution) ;
- les solutions ou composés soumis à la décomposition sont appelés électrolytes ;
- le pôle négatif devient l'anode (le chemin par lequel entre le courant) ;
- le pôle positif, la cathode (le chemin par lequel sort le courant) ;
- les substances électronégatives ou électropositives de Berzelius sont remplacées par les anions (ceux qui se dirigent vers l'anode : qui remontent) et les cations (ceux qui vont vers la cathode : qui descendent) ;
- anions et cations prendront l'appellation générique d'ions.

Ces ions sont donc conçus comme des entités non atomiques capables de se déplacer suivant le courant électrique. Ils n'ont qu'une propriété, celle de se mouvoir. En outre, Faraday adopte le point de vue de Davy selon lequel il existe un lien intime entre l'affinité et l'électricité. C'est ainsi qu'il résume sa conception de la propagation du courant électrique dans les

électrolytes de la manière suivante : « Je suppose que les effets sont dus à une modification, par le courant électrique, de l'affinité chimique des particules à travers lesquelles ou par lesquelles le courant passe, leur donnant le pouvoir d'agir plus vigoureusement dans une direction que dans l'autre, et par conséquent leur faisant voyager par une série de décompositions et recompositions successives dans des directions opposées, et finalement causant leur expulsion ou exclusion aux frontières du corps en décomposition, dans la direction du courant, et ce dans des quantités plus ou moins importantes, selon que le courant est plus ou moins puissant » [12], p. 91]. Donc pour Faraday, dans une cellule électrochimique, les anions et les cations se déplacent dans des sens opposés.

Restait à élucider la composition des ions de Faraday. Celui-ci était disposé à considérer que pour les chlorures métalliques, composés favoris de ses expériences, les seuls ions possibles dont on puisse admettre l'existence sont le métal et le chlore. Par contre pour les sels alcalins, fidèle au point de vue de Berzelius, les ions seraient l'acide et la base. Les travaux entrepris autour de l'année 1839 par John Frederic Daniell (1790-1845), professeur de chimie du King's College de Londres et ami de Faraday, vont contribuer à préciser cette notion d'ion. Daniell cherche à déterminer quelle part d'électricité est portée respectivement par les ions de l'eau et par ceux issus d'un sel dissous. Il arrive à la conclusion que l'électricité portée par les ions dissous entraîne les ions de l'eau. Il cherche ensuite à déterminer les formules des ions des sels. Rejetant la différence alors admise entre les sels halogénés et les sels oxygénés, il revint à l'opinion déjà admise par Davy que le métal forme un des ions et l'ensemble des autres éléments, le second ion. Par exemple, dans le cas du sulfate de cuivre, il faut considérer comme cation le cuivre et comme anion le groupement sulfate, qu'il appelle sulfatanion ou sulfation. Sa formule sera alors CuSO_4 et non $(\text{CuO}, \text{SO}^3)$, comme le suggérerait la théorie de Berzelius [16].

Avec Johannes Wilhelm Hittorf (1824-1914), qui développa entre les années 1853 et 1859 une approche cinétique de comportement des solutions, et Friedrich Wilhelm Kohlrausch (1840-1910), c'est l'effet macroscopique du mouvement des ions qui est pris en considération. L'ion ne sert que d'outil conceptuel pour interpréter la conduction électrolytique.

La dissociation électrolytique

Mais une question se pose : s'il existe un lien intime entre l'affinité et la force électromotrice, comment se fait-il que la moindre force électromotrice produise un courant ? Il semble donc que des ions sont déjà présents dans la solution. Pour interpréter cela, en s'inspirant des travaux d'Alexander William Williamson (1824-1904) sur les équilibres chimiques, Rudolf Clausius (1822-1888) fait une hypothèse reposant sur un dynamisme moléculaire : les molécules sont en mouvement permanent dans la solution, sous l'action de la chaleur, et leurs collisions entraînent une décomposition partielle des molécules qui aboutit à un état d'équilibre entre les « molécules totales » d'un électrolyte et les « molécules partielles » chargées. Cette décomposition est de plus favorisée par l'application de la force électrique. Émerge ainsi l'idée que la dissolution a pour résultat de donner aux éléments des corps dissous une indépendance réciproque. Hermann Ludwig Helmholtz (1821-1894), dans un discours qu'il prononce en 1881 en l'honneur de Faraday, se représente les ions comme constitués par des atomes matériels, dont chacun transporte une particule indivisible d'électricité

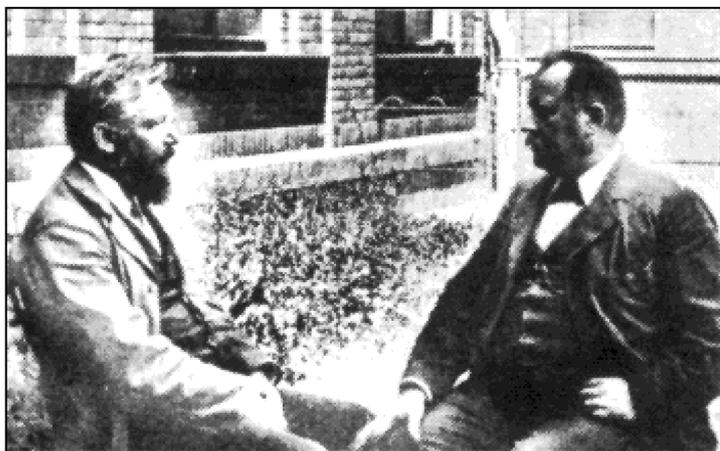


Figure 4 - Svante Arrhenius et Wilhelm Ostwald.

(ou plusieurs, s'il est plurivalent). Les ions sont donc conçus comme des entités porteuses d'une charge électrique.

À Uppsala, Svante Arrhenius (1859-1927), un étudiant tout juste diplômé, souhaite alors approfondir un sujet qui lui semble particulièrement porteur : celui de la relation entre électricité et chimie. Il soutient une thèse de doctorat en 1884 avec un mémoire intitulé « Recherches sur la conductibilité galvanique des électrolytes » qui annonce sa théorie de la dissociation. Il y considère en effet que dans les solutions, en accord avec l'hypothèse de Williamson et de Clausius ainsi que de la loi de Cato Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900), il y a formation par collision de deux types de molécules, les unes actives, les autres inactives, analogue à un équilibre chimique. À la fin de l'année 1885, après l'obtention d'une bourse de voyage, il se rend chez Wilhelm Ostwald (1853-1932) à Riga pour effectuer des mesures précises de conductivité (figure 4), chez Jacobus van't Hoff (1852-1911) à Amsterdam et chez Kohlrausch, désormais installé à Würzburg. À Würzburg, Arrhenius fait également la rencontre d'un jeune Prussien nommé Walther Nernst (1864-1941), avec qui il noue rapidement des relations amicales. À la fin de février 1887, Arrhenius reçoit un mémoire de van't Hoff sur la pression osmotique développant une analogie entre les gaz et les liquides ; il s'en enthousiasme puis il lui confie qu'il lui a inspiré sa théorie de la dissociation électrolytique [12, p. 214]. En effet, il généralisera les travaux de van't Hoff en faisant l'hypothèse suivante : « Dans le but d'expliquer les phénomènes électriques, nous pouvons affirmer avec Clausius que certaines molécules d'un électrolyte sont dissociées en leurs ions, qui se déplacent indépendamment les uns des autres [...] », avant de formuler la loi de dissociation : « Tous les électrolytes (en solution aqueuse) sont constitués de molécules actives (du point de vue électrique et chimique), et partiellement de molécules inactives, ces dernières devenant actives lorsque la dilution augmente, de telle façon que pour les solutions infiniment diluées seules les molécules actives existent » [17]⁽⁷⁾. Enfin, pour faire face aux objections qui peuvent être faites à sa théorie de la dissociation, il différencie la dissociation d'un électrolyte en ses ions, particules chargées, de la dissociation d'un non-électrolyte. Cette théorie de la dissociation fut utilisée par Ostwald en 1888 pour établir sa « loi de dilution » selon laquelle plus les électrolytes sont dilués, plus les molécules sont dissociées en ions. Nernst développe, comme Ostwald, des idées visant à renforcer la théorie de la dissociation ionique. Il travaille alors sur une théorie de la diffusion des ions. En 1889, il émet l'idée que les ions peuvent être chargés

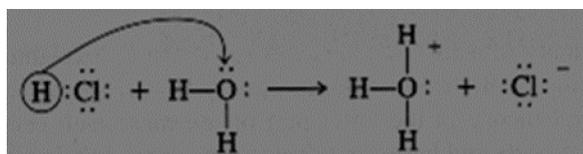
électriquement. Il écrit alors les ions selon un formalisme tout à fait original, avec les signes + et - en exposant. Il estime par exemple que la réaction de dissociation électrolytique du chlorure d'ammonium prend la forme $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Cependant, cette théorie ne fait pas l'unanimité parmi la communauté scientifique internationale, en particulier en Grande-Bretagne, par exemple au sein du comité sur l'électrolyse de la British Association créé par Henry Edward Armstrong (1848-1937). Celui-ci, qui a longtemps travaillé sur la chimie de l'eau, s'oppose aux interprétations de la conduction conférant aux ions l'essentiel de la conduction électrolytique. Il ne voit pas comment l'eau peut être considérée comme un élément passif dans ce phénomène. De plus, comment une molécule aussi stable que le chlorure de sodium peut-elle être dissociée si facilement par sa mise en solution, et comment une espèce chimique comme le sodium peut exister en solution alors que le sodium solide réagit vivement avec l'eau ? Il voit une alternative à la dissociation dans une théorie élaborée au début des années 1886 par Dimitri Mendeleïev (1834-1907). Ce dernier définit les solutions « comme des combinaisons chimiques définies, instables, liquides, à l'état de dissociation » [18, p. 175]. Il justifie cette définition en introduisant la « solvation » et l'existence d'hydrates en solution : « Lorsque l'on dissout dans l'eau une substance A, ses molécules forment avec celles de l'eau des systèmes $\text{A} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ qui sont si peu stables qu'ils se décomposent et se reforment dans le milieu constitué par les molécules d'eau ».

Nouveau point de vue sur le mécanisme de la dissolution

Quelle est la nature des interactions, envisagées par Boerhaave, Musschenbroek, Venel et les Newtoniens, entre « les particules du solvant avec celles du corps qu'il a dissous » ? Quelle est la nature du système formé entre l'eau et les « molécules » de la substance dissoute dont parle Mendeleïev ? Les développements rapides dans la compréhension de la nature et du comportement des solutions ont eu lieu au cours de la première décennie du XX^e siècle, lorsque Nernst et d'autres se sont posés la question de savoir si les ions sont associés à des molécules d'eau, c'est-à-dire si les ions sont hydratés. Les réponses à ces différentes questions vont découler de la compréhension de la structure électronique des atomes et molécules.

Il a fallu attendre la découverte de l'électron et la proposition en 1904 par Joseph John Thomson (1856-1940) d'un modèle atomique pour comprendre le phénomène d'ionisation des atomes. Les chimistes vont alors s'attacher à élaborer un modèle de l'atome en accord avec le tableau périodique de Mendeleïev, capable d'interpréter la valence variable des éléments et les liaisons entre les atomes. En 1914, Thomson fixera le nombre maximum d'électrons par orbite à 8 et émettra l'idée d'une mise en relation entre la périodicité observée dans la classification des éléments et un arrangement possible des électrons dans l'atome. Cette idée avait déjà été émise dans des notes rédigées en 1902 par Gilbert Newton Lewis (1875-1946), dont il ne rendra public le contenu qu'en 1916, et sera reprise de façon indépendante, toujours en 1916 par Walther Kossel (1888-1956). Pour ces auteurs, chaque espèce atomique tend à aménager sa structure électronique par gain ou perte d'électrons du niveau périphérique, pour aboutir en fin de processus à celle du gaz rare le plus proche. Alors que Kossel s'intéresse aux liaisons

polaires électrostatiques entre ions, Lewis considère un mode de liaison apolaire, par paire d'électrons, mais « *les deux électrons communs peuvent s'accrocher plus fermement parfois à l'un des atomes, parfois à l'autre, produisant ainsi une certaine dissymétrie dans la molécule dans son ensemble, et un atome aura un léger excès de charge positive, l'autre de négatif* » [19, p. 775], en précisant que ces atomes n'ont pas un nombre intégral d'unité de charge. Lewis est ainsi le premier à indiquer que l'eau est une molécule polaire. L'application de ce modèle à la molécule d'eau entraîne que : « *Dans une substance comme l'eau les électrons sont tirés de l'hydrogène à l'oxygène et nous avons dans le cas limitatif un certain nombre d'atomes d'hydrogène qui sont complètement séparés en ion d'hydrogène* » [19, p. 782]. Ce qui explique l'autoprotolyse de l'eau. Dans le cas d'un composé ionique tel que NaCl, Nevil Vincent Sidgwick (1873-1952) dans son ouvrage de 1927, *The Electronic Theory of Valency*, note que l'eau est un solvant qui a une forte constante diélectrique lui permettant de diminuer les interactions entre les ions d'un solide ionique. Les interactions ion-dipôles entre un grand nombre de molécules d'eau, solvant polaire et les ions Na^+ et Cl^- vont alors permettre d'expliquer le mécanisme de la dissolution des cristaux ioniques ainsi que le processus de solvatation des ions. Dans le cas d'une substance gazeuse, Thomas Martin Lowry (1874-1936) explique, en 1923, le fait que le chlorure d'hydrogène devient un acide quand il est mélangé avec l'eau de la façon suivante : « *Cela peut s'expliquer par l'extrême réticence d'un noyau d'hydrogène à avoir une existence isolée [...] L'effet du mélange du chlorure d'hydrogène avec l'eau est probablement de fournir un accepteur au noyau d'hydrogène de telle façon que l'ionisation de l'acide conduise au transfert d'un proton d'un octet à un autre* » [20]. L'équation qui schématise ce transfert est alors la suivante :



Reste à expliquer la solubilité des composés non ioniques, comme le sucre, dans l'eau. D'où l'importance de l'introduction de la liaison hydrogène soulignée par Lewis en 1923 : « *Il me semble que l'addition la plus importante à ma théorie de la Valence réside dans la suggestion de ce qui est devenu connu comme le lien hydrogène. L'idée a d'abord été suggérée par le Dr. M.L. Huggins, et a également été avancé par Latimer et Rodebush... Cette suggestion est qu'un atome d'hydrogène peut parfois être attaché à deux paires d'électrons de deux atomes différents, agissant ainsi comme une liaison lâche entre ces atomes* » [21]. C'est en effet Maurice Loyal Huggins (1897-1981) qui a le premier fait état de telles « unions faibles » en 1919 dans sa thèse passée sous la direction de Lewis à Berkeley. Cependant, sa première publication sur le sujet n'est parue qu'en 1922 où il déclare que : « *Un atome de charge positive ne contenant aucun électron dans sa couche de valence réagissant avec un atome contenant une seule paire de valence peut former une liaison faible* » [22]. Entre temps, Wendell Mitchell Latimer (1893-1955), étudiant de Lewis, et son camarade de l'Université du Kansas, Worth Huff Rodebush (1887-1959), publient un article où ils mentionnent que « [...] une paire d'électrons libres d'une molécule d'eau pourrait être capable d'exercer une force suffisante sur un hydrogène tenu par une paire d'électrons sur une autre molécule d'eau pour lier les deux molécules ensemble [...] » [23]⁽⁸⁾. De telles interactions

faibles, entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et son doublet libre et/ou de l'atome d'hydrogène et son déficit d'électron permettront d'expliquer le comportement des molécules d'eau ainsi que la solubilité de substances non ioniques.

Dans la continuité des travaux de Lewis, Linus Pauling (1901-1992) va publier entre 1931 et 1933 une série d'articles intitulés « *The nature of the chemical bond* » qui donnera naissance à un ouvrage publié en 1938 [24] ; ouvrage qui va contribuer au développement des théories électroniques qui seront élaborées dans les décennies suivantes (liaison chimique, structure des molécules et ions complexes, etc.). Notons que dans cet ouvrage est précisé le caractère polaire de la molécule d'eau. L'eau a une structure coudée dont l'angle entre les liaisons OH est de 104,5° [25] ; liaisons qui, avec une différence d'électronégativité de 1,4 entre les atomes, présentent une valeur élevée du moment dipolaire de liaison.

En ce qui concerne la dissociation ionique, il se trouve que les solutions d'électrolytes forts présentent un comportement anormal. D'autres travaux vont permettre de mieux comprendre le comportement des solutions aqueuses. En 1909, Niels Bjerrum (1879-1958) propose une nouvelle forme de la théorie de dissociation électrolytique selon laquelle certains acides, hydroxydes et sels sont totalement dissociés en ions à l'état dissous. En 1918, il interprète le comportement anormal des électrolytes forts en termes d'association des ions, formation de paires d'ions lorsque la concentration augmente. Influencés par Bjerrum, Peter Debye (1884-1966) et Erich Hückel (1896-1980) développent en 1923 leur théorie des solutions électrolytiques, en tenant compte des interactions électrostatiques entre les ions afin d'expliquer la variation de leur conductivité électrique.

(1) Menstrue : liqueur propre à dissoudre les corps solides.

(2) Vitriol : terme utilisé principalement pour le sulfate ferreux FeSO_4 , mais également terme générique utilisé pour les sulfates.

(3) Mixtes : les corps chimiques, formés par l'union de divers principes quelconques.

(4) Le terme de « molécule intégrante » (Avogadro) ou d'atome intégrant (Thenard) est attribué à un corps composé. Pour plus d'informations, voir M. Scheidecker-Chevalier, L'hypothèse d'Avogadro (1811) et d'Ampère (1814) : la distinction atome/molécule et la théorie de la combinaison chimique, *Revue d'Histoire des Sciences*, 1997, 50/1-2, p. 159-194 (www.persee.fr/doc/rhs_0151-4105_1997_num_50_1_1277).

(5) Ainsi désigné depuis l'interprétation électrique des phénomènes physiologiques, qu'avait donnée le médecin italien Luigi Galvani à la fin du XVIII^e siècle.

(6) À cette époque, le courant électrique était supposé être la résultante du déplacement de deux fluides : l'électricité positive et l'électricité négative (voir www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/index.php).

(7) Les citations référencées [16, 18 à 22], ont été traduites de l'anglais par l'auteur.

(8) Ils font référence à Huggins dans une note de bas de page.

[1] P. Duhamel, *Le Mixte et la Combinaison chimique*, Fayard, Paris, 1902.

[2] H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la Doctrine chimique*, 1930, nouveau tirage, 1974, A. Blanchard, Paris.

[3] H. Boerhaave, *Éléments de Chimie*, 1732, vol. 5, *Traité des menstrues*, trad. française d'Allamant, Paris, 1754 (Gallica).

[4] I. Newton, *Traité d'Optique*, 1722, Question XXXI, trad. P. Coste, reproduction en fac-similé de l'édition originale, A. Blanchard, Paris, 1955.

[5] P. va, *Musschenbroek, Essai de Physique par Mr. Piere von Musschenbroek, professeur de Philosophie et de Mathématiques à Utrecht*, 1736-1739, tome 1, trad. du hollandais par P. Massuet, 2^e éd., Leyde, 1751 (Gallica et archives.org).

[6] D. Diderot, J. D'Alembert, *Encyclopédie, ou Dictionnaire raisonné des Sciences, des Arts et des Métiers*, 1751-1765, vol. 10, p. 595, Briasson, Paris-Neuchâtel (encrre.academie-sciences.fr)

[7] A.L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, 1789, Cuchet Libraire, Paris, reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1965, Paris, Librairie Blanchard (Gallica et Œuvres de Lavoisier sur www.lavoisier.cnrs.fr).

- [8] C.L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, **1803**, Firmin Didot, Paris (Gallica).
 [9] L.J. Thenard, *Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique*, **1834**, 6^e éd., tome 1, Crochard & Cie, Paris, p. 505-506 (Gallica).
 [10] H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur l'affinité, professées devant la Société Chimique* le 28 février et le 6 mars **1867** (Gallica).
 [11] P. Bianco, *De la pile de Volta à la conquête de l'espace*, **1998**, Université de Provence.
 [12] A. Petit, *Le concept d'ion au dix-neuvième siècle*, Thèse de doctorat de l'Université de Nantes, **2003** (www.theses.fr/2013NANT2087).
 [13] C.J. von Grothhuss, Mémoire sur la décomposition de l'eau et des corps qu'elle tient en dissolution à l'aide de l'électricité galvanique, *Annales de Chimie*, **1806**, 58, p. 54-75 (Gallica).
 [14] J.J. Berzelius, *Traité de Chimie*, **1831**, vol. 4, Firmin Didot Frères, Paris (Gallica).
 [15] A. Dumon, L'évolution de la modélisation de l'oxydo réduction, *L'Act. Chim.*, **2019**, 443, p. 54-59.
 [16] J.F. Daniell, W.A. Miller, Additional researches on the electrolysis of secondary compounds, *Philosophical Transaction of the Royal Society*, **1844**, 134, p.1-20 (archives.org).
 [17] S. Arrhénius, Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe, *Zeitschrift für Physicalische Chemie*, **1887**, 1, p. 631-648 et trad. anglaise par H.C. Jones, **1899**, On the dissociation of substances dissolved in water (www.elch.chem.msu.ru/rus/wp/wp-content/uploads/2016/03/Arrhe).
 [18] D.I. Mendeleïev, *Les Principes de la Chimie*, trad. de la 5^e éd. russe, 1^{ère} éd. française, **1895**, Tignol, Paris (Gallica).
 [19] G.N. Lewis, The atom and the molecule, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, p. 762-786.

- [20] T.M. Lowry, The uniqueness of hydrogen, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1923**, 42, p. 43-47 (archive.org).
 [21] W.B. Jensen, The Traité of the Third Chemical Revolution: A Tribute to "Valence and the Structure of Atoms and Molecules", <https://homepages.uc.edu/~jensenwb/unpublished-lectures/chemistry/05.%20G.%20N.%20Lewis%201'.pdf>
 [22] M.L. Huggins, The electronic structure of atoms, *J. Phys. Chem.*, **1922**, 26, p. 601-625. Voir aussi *Science*, **1922**, 55, p. 459-460.
 [23] W.M. Latimer, W.H. Rodebush, Polarity and ionization from the standpoint of the Lewis theory of valence, *J. Am. Chem. Soc.*, **1920**, 42, p. 1419-433.
 [24] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, **1938**, Cornell University Press, Ithaca, New York (3^e éd., 1960, disponible sur www.academia.edu/26073847/Pauling_L_The_nature_of_the_chemical_bond_Cornell_ Univ_1960_).
 [25] R. Mecke, W. Baumann, *Physikal Zeitung*, **1932**, 33, p. 833 (cité par Pauling [23, p. 78]).

Alain DUMON,
 Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Une association d'enseignants au service des enseignants

Tous les *Bup* de 1907 à ce jour
 en téléchargement gratuit pour toute adhésion et abonnement

Publication numérique mensuelle
 avec impression papier trimestrielle



Consultation du *Bup* en ligne
 par articles et par numéro avec BupDoc

- ◆ Pour tous : 1907 → 2015
- ◆ Pour les abonnés : 2016 → 2020



Un congrès organisé chaque année
 par une académie différente



Le site : <http://www.udppc.asso.fr>

Espace Labo
Textes statutaires et documents
Gestion du laboratoire...

Espace Collège
Actualités
Journée collège UdPPC...

Espace Lycée
Programmes 2019-2021
Réforme baccalauréat 2021...

Documents thématiques
Autour de la classification périodique
Métrologie...

Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
 Tél. : 01 40 46 83 80 - Fax : 01 46 34 76 61 - secretariat.national@udppc.asso.fr