

Des airs aux gaz réels

Résumé Cet article décrit la lente évolution des idées concernant les « substances élastiques aériformes ». Jusqu'au XVII^e siècle, l'air était, avec l'eau, la terre et le feu, un des quatre éléments, source de toutes choses. Puis les chimistes vont identifier diverses formes d'airs qui recevront la dénomination générale de gaz. Avec Lavoisier, ces gaz vont devenir des substances chimiques dont la composition est connue. De leur côté, les physiciens vont d'une part s'intéresser à la compressibilité de ces gaz et établir des équations entre les variables d'état P, V, T (gaz parfaits puis gaz réels) et d'autre part modéliser l'état gazeux à l'aide de la théorie cinétique des gaz.

Mots-clés Histoire, airs, gaz, gaz parfait, gaz réel.

Abstract From airs to real gases

This paper describes the slow evolution of ideas concerning "aeriform elastic substances". Until the 17th century, the air was with water, earth and fire, one of the four elements, sources of all things. Then chemists will identify various form of air that will receive the general name of gas. With Lavoisier, these gases will become chemical substances whose composition is known. For their part, physicists will on the one hand be interested in the compressibility of these gases and establish equations between the state variables P, V, T (perfect gas then real gas) and on the other hand model the gaseous state using the kinetic theory of gases.

Keywords History, airs, gases, perfect gas, real gas.

Jusqu'au XVII^e siècle, les gaz on fait l'objet de peu d'attention. On connaissait l'air, qui n'avait qu'un rôle mécanique, des espèces d'airs ou substances aériformes, des substances élastiques, des esprits, mais ces différentes substances impalpables, que l'on ne savait pas isoler, n'avaient pas d'identité, n'étaient pas considérées comme des substances chimiques.

La connaissance des gaz

Arrêtons-nous un instant sur l'air. Hélène Metzger (1829-1944) signale que, dans son *Traité de l'air*, Herman Boerhaave (1668-1738) fait le point sur l'état des connaissances en ce début de XVIII^e siècle :

• 1. Son existence : « On n'aurait même jamais pensé à cet élément [...], si l'on n'avait pas vu des grands corps, et principalement des corps qui renferment peu de matière sous un grand volume, se mouvoir en présentant à l'air une surface fort étendue [...] » ([1], p. 18).

• 2. Sa définition : « Par l'air donc nous entendons ce fluide qui n'est presque sensible qu'autant qu'il se manifeste par la résistance qu'il oppose aux corps qui se meuvent rapidement dans les endroits où il est, ou par la grande vitesse avec laquelle il heurte contre les corps qui sont en repos en produisant du vent, ou un bruit qui agit sur l'organe de l'ouïe » ([1], p. 2).

• 3. Sa composition : l'atmosphère est considérée comme un chaos de molécules hétérogènes dont l'élément aérien proprement dit, que la nature ne nous offre jamais isolément, formerait la plus grande partie : « [...] il paraîtra clairement, par ce que je dirai dans la suite, que nous connaissons à peine une espèce de corps dont il n'y ait quelques particules qui voltigent dans l'air » ([1], p. 9). Parmi ces particules, on trouve le feu-chaleur, l'eau, les particules végétales, des « esprits » issus de la fermentation et de la combustion, des parties organiques diverses. Quant à l'élément aérien, ses molécules sont probablement très subtiles puisque nous ne pouvons les voir, même avec le secours du microscope ; elles doivent être cependant plus grosses que celles du feu, car elles ne peuvent traverser les parois d'un grand nombre de corps ; le verre, par exemple, les arrête.

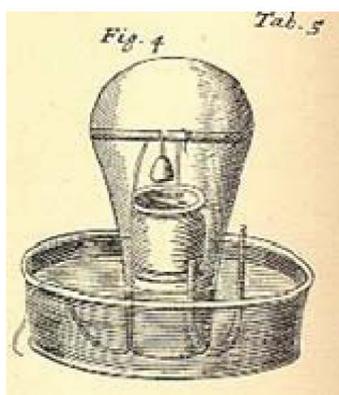
• 4. Ses propriétés physiques :

- Il présente une très grande fluidité qui lui permet de pénétrer dans les pores de la matière : « Mais ceux qui ont examiné cet air savent qu'il y en a dans toutes les liqueurs qui nous sont connues, qu'il pénètre avec elles dans tous les pores des corps solides [...] Il paraît donc par-là que cet air a été retenu dans ces cavités, sans cependant s'être coagulé avec les corps. Aussi dès qu'on détruit les prisons où il est retenu, aussitôt il en sort sans avoir souffert aucun changement et il reprend sur-le-champ sa première nature » ([1], p. 12). Une observation courante semble confirmer ce qui précède : lorsqu'on chauffe de l'eau, des bulles d'air se séparent de la masse liquide et ce, bien avant qu'elle ait atteint son point d'ébullition.

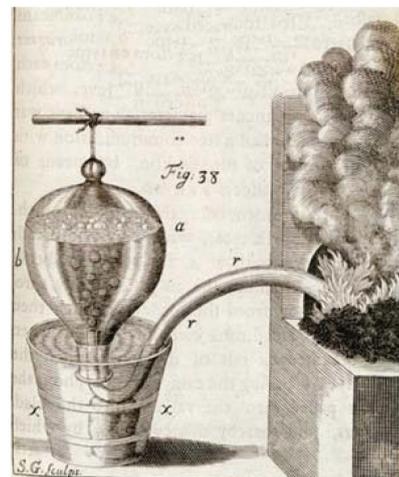
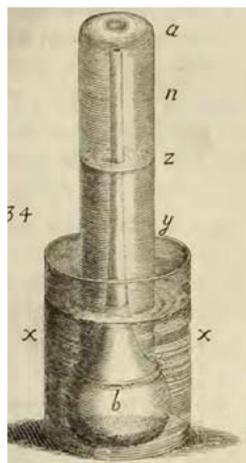
- La masse atmosphérique possède une pesanteur mise en évidence par l'expérience de Torricelli : « En conséquence de cette propriété, toutes les parties dont l'air est composé tendent ensemble vers le centre de la terre, de façon qu'à cause de leur fluidité, elles forment autour de la terre une sphère à laquelle les philosophes ont donné le nom d'atmosphère, parce qu'elle est chargée de quantité de vapeurs qui s'y exhalent » ([1], p. 20). Mais compte tenu des nombreuses impuretés contenues dans l'air, l'élément aérien est-il réellement pesant ? C'est la question que se pose Boerhaave : « [...] On conviendra aisément que ce poids doit être très petit. On peut même dire que ce poids est nul [...] » ([1], p. 151-152).

- Il présente une très grande élasticité qui semble être la marque permettant de caractériser cet élément. Cette élasticité suit la loi de Boyle et Mariotte que Boerhaave énonce ainsi : « C'est que l'air se réduit en un espace dont l'étendue diminue toujours à proportion que les poids dont il est chargé augmentent ; et, par conséquent, la densité de l'air comprimé est toujours proportionnelle au poids qui le comprime » ([1], p. 43).

• 5. Ses propriétés chimiques : les idées de Boerhaave à ce sujet rejoignent celles de Georg Ernst Stahl (1659-1734) qui pensait, en suivant probablement la tradition de Van Helmont, que l'air peut entrer dans un agrégé hétérogène, sans jamais cependant être partie intégrante d'une combinaison chimique. Mais Boerhaave a observé que cet air est tout à fait salutaire ou nécessaire pour la vie des animaux, qu'une



Mayow (1674)



Hales (1727)

Figure 1 - Les premiers dispositifs de recueil des gaz par déplacement d'eau.

flamme s'éteint rapidement dans un air confiné, que les charbons ardents cessent de brûler. Il s'interroge donc sur cette « vertu cachée » de l'air : « *Sendivogius⁽¹⁾ a prétendu qu'il y avait dans l'air un aliment propre à conserver la vie ; d'autres chimistes ont dit la même chose. Mais on ignore ce que c'est que cet aliment, comment il agit et quels sont proprement ses effets. Heureux qui pourra dissiper cette ignorance* » ([1], p. 150).

La réponse à cette question nécessitera que la notion d'état gazeux se soit formée ; ce sera le rôle de la chimie pneumatique qui mettra en évidence l'existence de diverses formes d'air. Différents auteurs avaient observé une substance élastique qui se dégage des corps pendant la combustion, la fermentation et pendant les effervescences. Ils l'ont désigné sous l'appellation « *Spiritus Silvestre* » (esprit sauvage), mais n'avaient pas une idée bien nette sur sa nature et ses propriétés. Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644) entreprend des recherches sur la nature de cet esprit (aujourd'hui le CO₂) qu'il appelle « *gas* » (mot d'origine néerlandaise, *ghoast*, signifiant esprit) ([2], p. 93). Il montre que c'est ce même gaz qui résulte de la combustion du charbon de bois, de l'action du vinaigre sur les pierres calcaires, de la fermentation du vin ou d'autres matières végétales. S'il attribue à la respiration de ce gaz des « *funestes effets* », il ne sait pas le caractériser. De plus, pour Van Helmont, comme pour les chimistes du XVII^e siècle, l'air n'est pas un gaz comme le « gaz sylvestre », c'est le lieu qui « *sert de réceptacle aux exhalations* » ([2], p. 94), où se rendent les gaz. Jean Rey (1583-1645) établit pour la première fois, en 1630, lors de l'observation de l'augmentation de poids d'un métal lorsqu'on le calcine, que l'air est pesant : « *A cette demande doncques, appuyé sur les fondements, j'ai posé, je réponds et soutiens glorieusement, que ce surcroît de poids vient de l'air, qui dans le vase a été épaisi, appesanti, et rendu aucunement adhésif, par la véhémence et longuement continuée chaleur du fourneau : lequel air se mêle avec la chaux (et ce aidant l'agitation fréquente) et s'attache à ses plus menues parties [...]* » ([3], p. 97).

Ce que Van Helmont appelle « *gas* », Robert Boyle (1627-1691) le nomme, en 1661, « *air artificiel* ». Il répète en les confirmant les expériences de Van Helmont et établit une différence essentielle entre cet air et celui de l'atmosphère : le second est nécessaire à l'existence des animaux, le premier leur fait perdre, sur le champ, la vie. Les expériences effectuées par

Boyle mettent en évidence que l'air artificiel n'est pas toujours le même et que certains corps tels que le soufre, l'ambre... diminuent le volume de l'air dans lequel on les fait brûler. John Mayow (1641-1679), élève de Boyle, en réalisant de nombreuses expériences sur la consommation de l'air lors des combustions ou de la respiration des animaux, conclut en 1674 qu'il y avait au moins deux constituants dans l'air dont l'un intervient dans la combustion et la respiration, qu'il appelle « *air nitreux* » par analogie avec « *l'esprit universel* » qui se dégage en chauffant du « *nitre* » (nitrate de potassium). Ce n'est qu'avec la mise au point par Stephen Hales (1677-1761) en 1727 d'un montage par déplacement d'eau [4], s'inspirant des dispositifs utilisés par Boyle et Mayow, qui permet de récupérer la quantité d'air produit ou absorbé dans les combinaisons et dans les compositions, que l'étude des gaz va se développer (figure 1).

La chimie pneumatique et le phlogistique

Au XVIII^e siècle, une des questions essentielles de la chimie concerne ce qui sera dénommé la chimie pneumatique [5]. Différentes sortes d'airs seront mises en évidence dans les années 1760-1780. Pour Marcellin Berthelot (1883), ces découvertes vont changer la nature de la science en substituant à la conception de l'air comme substance déterminée et unique, la conception d'un état général, l'état gazeux, applicable à une multitude de corps pouvant être isolés et identifiés. Hales montre que l'air peut exister « fixé » dans un certain nombre de substances aussi bien minérales que végétales ou animales. Joseph Black (1728-1799), qui disposait d'un appareillage plus perfectionné que Hales (une cuve pneumatique), caractérise ce gaz en 1756 et le nomme « *air fixé* » (fixé dans la pierre à chaux CaCO₃) [6]. David McBride (1726-1778), Henry Cavendish (1731-1810) et Joseph Priestley (1733-1804) se sont également intéressés à l'air fixé (notre dioxyde de carbone) et mettent en évidence ses propriétés : plus lourd que l'air atmosphérique ; provoque l'asphyxie des animaux ; n'entretient pas la combustion ; trouble l'eau de chaux ; convient aux plantes qui ont le pouvoir de le rendre à nouveau respirable. Priestley, considérant qu'il a des vertus médicinales, invente en 1772 l'eau gazeuse artificielle. Notons que Cavendish, pour recueillir « l'air fixé » [7], et Priestley, pour isoler un ensemble

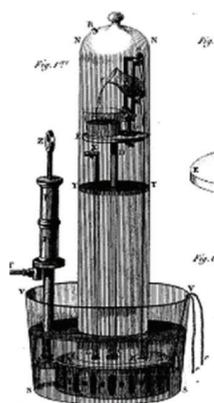
de gaz solubles dans l'eau, sont les premiers à utiliser une cuve à mercure pour pallier la difficulté de recueillir de tels gaz. À partir des années 1760-1770 commence la chasse « aux airs ». Les expériences conduisant à leur formulation sont interprétées dans le cadre de la théorie du phlogistique⁽²⁾. Cavendish puis Carl Wilhelm Scheele (1742-1786) isolent « l'air inflammable » (notre hydrogène), que Cavendish assimile au « phlogistique ». Torbern Olof Bergmann (1735-1784), qui a suivi les travaux de Scheele, démontre le caractère acide de l'air fixé et émet l'hypothèse que l'air est un mélange de fluides élastiques : « L'air commun est un mélange de trois fluides élastiques, à savoir : de "l'acide aérien libre" (notre dioxyde de carbone), mais en si petite quantité qu'il ne peut causer une altération sensible à la teinture de tournesol ; d'un air qui ne peut servir ni à la combustion, ni à la respiration des animaux, et que nous appellerons "air vicié" (notre diazote), jusqu'à ce que nous connaissions plus parfaitement sa nature ; enfin d'un air absolument nécessaire au feu et à la vie animale, qui fait à peu près le quart de l'air commun et que je regarde comme "l'air pur" (notre dioxygène) » ([8], p. 62-63). Priestley nomme, en 1775, cet air vicié qui ne peut entretenir la combustion « l'air phlogistiqué » (air atmosphérique saturé en phlogistique) et l'air pur qu'il vient de préparer (notre oxygène) : « air déphlogistiqué ». Entre 1772 et 1774, en utilisant une cuve à mercure, Priestley isole et caractérise plusieurs autres gaz solubles dans l'eau : « l'air nitreux » (oxyde azotique), « l'air d'acide marin » (chlorure d'hydrogène), « l'air nitrique » (peroxyde d'azote), « l'air vitriolique » (anhydride sulfurique) et « l'air alcalin » (l'ammoniac). Scheele découvre en 1773 (Mémoire présenté à l'Académie de Stockholm en 1774) [9], à l'occasion de ses travaux sur le manganèse, « le gaz muriatique déphlogistiqué » (le chlore) en faisant agir l'acide muriatique (notre acide chlorhydrique) sur la pyrolusite (dioxyde de manganèse). En 1775, il prépare l'oxygène un peu avant Priestley mais ne publie sa découverte qu'en 1777, dans son livre *Chemical Treatise on Air and Fire* (trad. française : *Traité chimique de l'air et du feu* en 1781). En calcinant la chaux de mercure (l'oxyde de mercure), il observe lui aussi la libération d'un « air », mais il pense que cet air provient du feu et pour cette raison le nomme « Feuerluft »

(air du feu). En faisant agir de nouveau l'acide muriatique sur un mélange intime de soufre et de limaille de fer qu'il enflamme, Scheele obtient, en 1777, un gaz encore inconnu caractérisé par une forte odeur d'œufs pourris qu'il nomme « air de soufre » (l'hydrogène sulfuré). Tout ceci va rester confus et la théorie du phlogistique, dont le succès résulte du fait qu'elle était auto-cohérente et intégrait de manière satisfaisante les observations de l'époque, va subsister jusqu'à la fin du siècle [10].

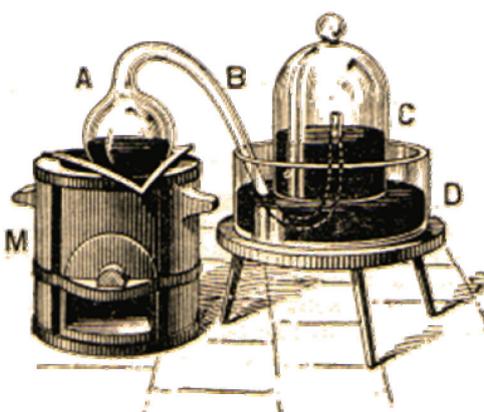
La révolution conceptuelle de Lavoisier

Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) accorda une grande importance aux gaz dès le début de ses travaux. En 1774, dans les *Opuscles physiques et chimiques*, il dresse l'inventaire des travaux menés à leur sujet et, en 1789, il débute son *Traité élémentaire de chimie* par un chapitre consacré aux gaz. Selon Maurice Daumas (1910-1984) [11] : « La chimie de Lavoisier fut d'abord connue de ses contemporains sous le nom de chimie pneumatique car elle reposait sur la découverte des différents gaz ». Lavoisier avait le désir d'expliquer les contradictions observées entre les résultats obtenus et les résultats attendus dans le cadre de la théorie du phlogistique, à laquelle il était opposé, lors de l'étude de la combustion. Notons que dans cet ouvrage, il décrit un dispositif de recueil des gaz et la méthode de mesure précise de leur volume (figure 2a).

Dans le *Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux* (dont le mercure) pendant leur calcination et qui en augmente le poids (1775, figure 2b) il montre que l'augmentation de poids est due à la combinaison d'une partie de l'air (meilleur que l'air ordinaire pour la respiration et l'inflammation : notre oxygène) avec le métal pour former une chaux, et donc que l'air n'est pas un élément mais un mélange « d'air respirable et d'air non respirable » ([12], t. 1, p. 40). Cet air respirable avait déjà été découvert par Scheele (air du feu) et par Priestley (air déphlogistiqué). Il en découlera une controverse sur la paternité de cette découverte [13]. En effet, Priestley avait rencontré Lavoisier à Paris en octobre 1774 et lui avait non seulement parlé de son gaz mais l'avait également



a- Dispositif de recueil des gaz et de mesure du volume



b- Appareillage utilisé par Lavoisier pour la calcination du mercure

A : cornue dans laquelle est chauffé le mercure par le fourneau M, et dont le bec recourbé B s'engage sous la cloche C, elle-même placée dans un bain de mercure D

Figure 2 - Les premiers dispositifs expérimentaux utilisés par Lavoisier pour l'étude des gaz.

préparé en sa présence. Dans son mémoire sur *Le moyen d'augmenter l'action du feu* de 1782, Lavoisier reconnaît la priorité de Priestley : « [...] cet air que Mr Priestley a découvert à peu près dans le même temps que moi, et je crois même avant moi [...] ». Il confirme expérimentalement en 1777 en calcinant du mercure (figure 2b) l'hypothèse de Bergman concernant la composition de l'air : « Ayant fait passer [dit-il], une petite quantité de cet air dans un tube de verre [...], et y ayant plongé une bougie allumée, elle y répandait un éclat éblouissant; le charbon rougi, au lieu de s'y consumer paisiblement, comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme et avec une sorte de décrépitation, à la manière du phosphore, et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter [...], on voit que le mercure en se calcinant (s'oxydant) absorbe la partie salubre et respirable de l'air [...], la portion d'air qui reste est une espèce de mofette⁽³⁾, incapable d'entretenir la combustion et la respiration » ([12], t. 1, p. 38-39). Il en précise les proportions : dans les proportions de 27 à 73 ([12], t. 1, p. 40). Dans son souci de clarification du langage chimique, Lavoisier regroupe dans une même classe tous ces « fluides élastiques aëriiformes » : « D'après ces principes, nous avons conservé à l'exemple de M. Macquer, le nom de gaz employé par Van Helmont, et nous avons rangé sous cette dénomination la classe nombreuse des fluides élastiques aëriiformes » ([12], t. 1, p. 53).

Lavoisier a de plus le mérite d'avoir donné aux différents airs une identité propre dans le cadre de sa réforme de la nomenclature : « l'air déphlogistique » devient « l'air vital » puis « l'oxygène » (oxi : piquant ; gène : qui engendre). Suite à ses expériences sur la décomposition et la synthèse de l'eau [14], « l'air inflammable » devient en 1786 [15] « l'hydrogène » (hydro : eau ; gène : engendre) ; « l'air phlogistique » devient « azote » (a : privatif ; zoo : vie) ; « l'air fixé » devient « acide carbonique ». Ainsi les gaz deviennent des substances chimiques dont la composition est connue : la vapeur d'eau est constituée par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène ; le gaz carbonique par celle du carbone et de l'oxygène ; les vapeurs d'alcool par du carbone, de l'hydrogène et de l'oxygène. Mais son plus grand mérite est d'avoir remplacé le phlogistique par l'oxygène pour interpréter les réactions de combustion et de calcination.

Les expériences sur la compressibilité des gaz

Boyle s'est intéressé aux propriétés physiques des gaz. En 1662, avec l'aide de Robert Hooke (1635-1703), il perfectionne la pompe à air de Otto Von Guericke (1602-1686) (l'ancêtre de la pompe à vide) dont il a besoin pour ses recherches sur les gaz [16]. Il montrera, suivi un peu plus tard (1676) par l'Abbé Edme Mariotte (1620-1684), que la condensation de l'air « se fait selon la proportion des poids dont il est chargé » ([17] t. 1, p. 151). Cette loi (en notation actuelle : $PV = cte$), dite de Boyle-Mariotte, va être complétée par la loi que Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) et John Dalton (1766-1844) vont énoncer simultanément : « [...] tous les gaz, en général, se dilatent également par les mêmes degrés de chaleur ; pourvu qu'on les mette tous dans les mêmes conditions » ([18], p. 172), et il ajoute : « [...] tous les gaz sont également dilatés par la chaleur et également compressibles, et que ces deux propriétés dépendent l'une de l'autre » ([18], p. 174) ; en notation actuelle, V/T et $P/T = cte$. Gay-Lussac signale que c'est Jacques Alexandre César Charles (1746-1823) qui avait pour la première fois établi la loi de dilatation des gaz, en 1787, mais qu'il n'avait pas, à cette époque, publié ses résultats. Vient

ensuite la loi, énoncée en 1811 par Amedeo Avogadro (1776-1856), puis indépendamment par André Marie Ampère (1775-1836) en 1814, qui spécifie que des volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules intégrantes (Avogadro) ou de particules (Ampère) (soit $V/n = cte$). En reliant ces différentes lois, on obtient la relation : $PV = n kT$, où k est une constante et n la quantité de matière. Emile Clapeyron (1799-1864) représentera en 1834, dans son mémoire sur la « Puissance motrice de la chaleur » [19], la constante k par la lettre R .

Mais cette loi est-elle valable pour tous les gaz ? Pour répondre à cette question, Victor Regnault (1810-1878), professeur de chimie à l'École Polytechnique, réalise, sur ordre du Ministre des Travaux publics, des expériences pour « déterminer les principales lois et les données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur ». Ses premiers résultats « Sur la dilatation des fluides élastiques », publiés en 1842 dans les *Annales de chimie et de physique*, concernent la validité de la loi de Boyle-Mariotte pour différents gaz : air, azote, oxyde de carbone, acide carbonique, protoxyde d'azote, acide sulfureux et cyanogène, entre 0 °C et 100 ° à des pressions comprises entre la pression atmosphérique et 4 atm. Il montre que ces gaz présentent des coefficients de dilatation différents. Il en résulte que ces gaz ne suivent pas la loi de Boyle-Mariotte et il conclut en 1847 : « [...] la loi qui consiste à dire que tous les gaz ont le même coefficient de dilatation, peut être considérée comme une loi limite qui s'applique aux gaz dans un état de dilatation extrême ; mais qui s'éloigne d'autant plus de la réalité que les gaz sont plus comprimés, en d'autres termes, que leurs molécules sont plus rapprochées » ([20], p. 120). Notons que cet état de dilatation extrême où le volume propre des molécules est négligeable devant le volume offert à la masse de gaz et où les molécules sont sans interactions entre elles ou avec la paroi du récipient sera dénommé en 1846 par Regnault : l'état gazeux parfait [21]. De son côté, Paul Louis Cailletet (1832-1913), en mettant au point des dispositifs permettant d'atteindre et de mesurer des hautes pressions, jusqu'à 400 atm (grosse pompe hydraulique ; manomètre pour des mesures précises des pressions) et des très basses températures (jusqu'à -136 °C par détente sous faible pression de l'éthylène comprimé), effectue entre 1870 et 1879 des recherches sur la compressibilité des gaz qui le conduiront à être le premier, en 1877, à obtenir de l'oxygène liquide. Il met en évidence des écarts importants à la relation de Clapeyron. Quant à Emile Hilaire Amagat (1841-1915), il eut le mérite d'avoir, dans les années 1890 [22], non seulement constaté et mesuré exactement les écarts que les différents gaz présentaient relativement à la loi de Mariotte, mais d'avoir montré qu'ils étaient eux-mêmes variables, suivant la température (entre 0 et 258 °C) et suivant la pression (jusqu'à 3 000 atm). Il a traduit les variations de ces écarts par des courbes qui expriment les variations du produit PV lorsque, la température demeurant constante, on fait varier la pression ou inversement (les diagrammes d'Amagat).

Ces écarts peuvent s'interpréter en considérant que pour les gaz réels, il faut tenir compte du volume propre des molécules et des forces d'interaction entre les molécules. L'équation d'état des gaz réels, dite de van der Waals, deviendra en 1873 : $(P + a n^2/V^2)(V - nb) = nRT$, b étant le covolume molaire, introduit en 1850 par Clausius, c'est-à-dire le volume qu'occuperaient les molécules si elles étaient entassées les unes contre les autres, et a une constante empirique propre à chaque gaz.

La modélisation de l'état gazeux

Le modèle particulaire d'Isaac Newton (1643-1727) suppose l'existence de forces d'interaction entre les particules. Ces forces d'interaction cessent d'agir aux grandes distances : « Pour moi, je préfère inférer de la cohésion des corps que leurs particules s'attirent mutuellement avec une certaine force qui, lorsque les particules sont en contact devient extrêmement grande ; [...] et qui, au contraire, lorsque les particules sont assez éloignées pour que la distance devienne sensible, cesse entièrement d'agir » ([23], p. 471). Et l'expansibilité de l'air s'explique en attribuant aux particules « une force répulsive qui les oblige à se fuir l'une l'autre ».

Pour Lavoisier, c'est le calorique qui est responsable de cette force répulsive, et ce dans les trois états de la matière : « On en peut dire autant de tous les corps de la Nature ; ils sont ou solides, ou liquides, ou dans l'état élastique & aériforme, suivant le rapport qui existe entre la force attractive de leurs molécules & la force répulsive de la chaleur, ou ce qui revient au même, suivant le degré de chaleur auquel ils sont exposés » ([12], p. 4). L'état gazeux est alors constitué d'une dissolution de la substance dans le calorique identifié à un fluide : « Je désignerai dorénavant ces fluides aériformes sous le nom générique de gaz ; & je dirai en conséquence que, dans toutes espèce de gaz, on doit distinguer le calorique, qui fait en quelque façon l'office de dissolvant, & la substance qui est combinée avec lui & qui forme sa base » ([12], p. 17).

On doit à John Dalton (1766-1844), partisan du calorique, la première modélisation en 1802 d'un mélange gazeux : l'air. Si l'air est composé de plusieurs gaz – oxygène, azote, vapeur d'eau, gaz carbonique –, comment se fait-il que cet air soit homogène et non pas constitué de couches de vapeur, de gaz carbonique... par suite des différences de densité de ces différents gaz ? Il énonce alors la loi disant que la pression d'un mélange de gaz est égale à la somme des pressions qu'exercerait chacun d'eux s'il occupait seul le volume du mélange à la même température. Quelques années plus tard (1808), il représentera différents gaz à l'aide de son modèle des atomes [24] (figure 3).

En ce début de XIX^e siècle, les chimistes français se sont ralliés aux idées de Lavoisier, à l'image de Claude Louis Berthollet (1748-1822) qui écrit en 1803 dans son *Essai de statique chimique* : « On ne peut donc douter que toutes les substances n'aient dans leurs parties une disposition constante à se réunir et à former un corps solide : si cet effet ne peut se produire, c'est que la force de cohésion est surmontée par l'action du calorique » ([25], p. 25), puis à celle des atomes de Dalton, comme Louis Jacques Thenard (1777-1857). Celui-ci écrit dans l'édition de 1834 de son *Traité de chimie élémentaire* : « Lorsqu'on expose les corps à l'action de ce fluide (le calorique), ou qu'on les chauffe, ils augmentent de volume, passent souvent de l'état solide à l'état liquide, et de cet état à l'état gazeux. Le calorique éloigne donc les atomes d'un corps quelconque, et en diminue par conséquent l'attraction » ([26], p. 10). Leur modèle de la matière est statique : les particules sont au repos lorsque les forces attractives et répulsives se compensent. Les gaz, substances chimiques identifiées, ne les intéresseront que pour la détermination des rapports stœchiométriques des « éléments » les constituant et leur contribution à l'établissement des poids atomiques.

À la différence des chimistes français de cette époque qui répugnent à s'éloigner des faits et qui, à l'image de Lavoisier, procèdent « du connu à l'inconnu », les physiciens n'hésitent

pas à modéliser. La première ébauche de la théorie cinétique des gaz apparaît en 1738 avec Daniel Bernoulli (1700-1782), savant suisse fidèle aux doctrines de Descartes, pour lesquelles toutes théories de la matière devaient se référer à la figure et au mouvement [27]. Pour lui, la chaleur s'explique par le choc des particules des corps, et il admet que l'air est formé de petits corpuscules animés en tous sens d'un mouvement très rapide et que de leurs chocs sur les parois du récipient résulte la pression (figure 4). Ce modèle lui permet de retrouver la loi établie expérimentalement par Boyle et Mariotte.

Le modèle cinétique de la chaleur est repris en 1780 dans le mémoire sur la chaleur de Lavoisier et Pierre Simon de Laplace (1749-1827) comme étant une des explications possibles de

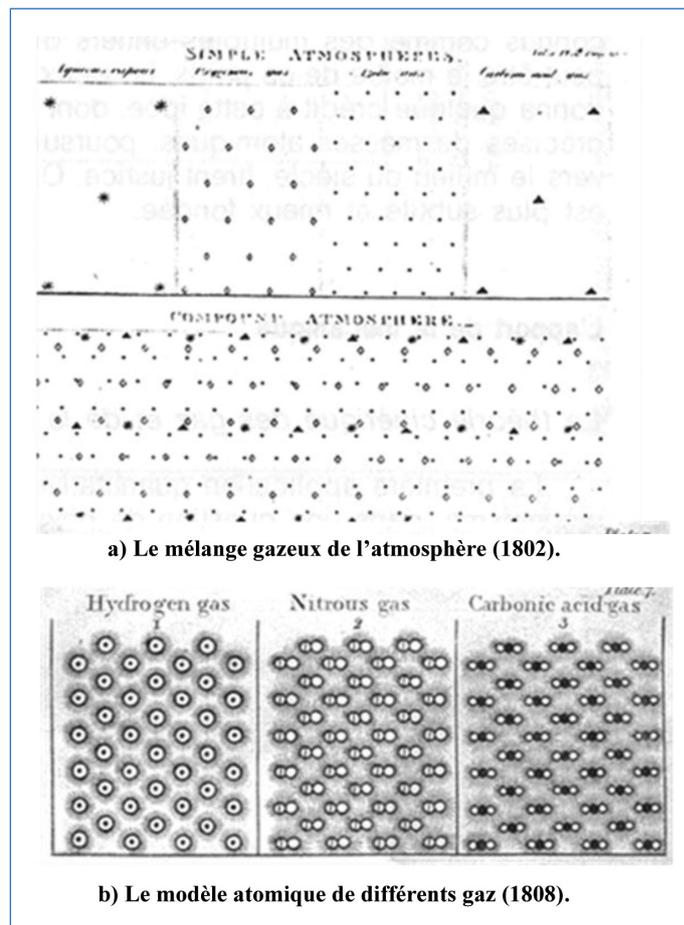


Figure 3 - La représentation corpusculaire des gaz par Dalton.

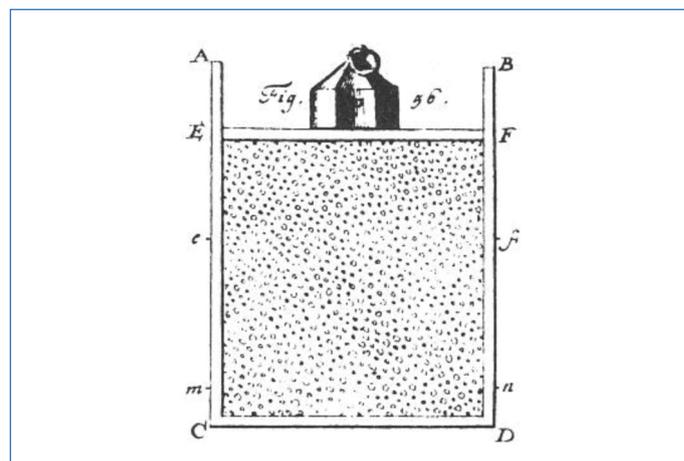


Figure 4 - Modélisation corpusculaire des gaz par Bernoulli ([27], p. 320).

la nature de la chaleur : soit on la considère comme un fluide répandu dans toute la nature, soit elle est due au mouvement des particules ([28], p. 285). Mais cette conception, qui semblerait avoir eu la préférence de Laplace, n'a pas été retenue par la suite par Lavoisier.

Éclipsé par le calorique, le modèle de Bernoulli ne fut repris qu'en 1848 par James Prescott Joule (1818-1889) qui interprète en 1851 la loi de Mariotte par la théorie cinétique des gaz et calcule la vitesse moyenne des molécules gazeuses qu'August Karl Krönig (1822-1879) précisera cinq ans plus tard. En 1857, Rudolf Clausius (1822-1888) améliora la théorie cinétique des gaz en précisant que le volume propre des particules doit être négligeable devant le volume offert à la masse de gaz ; que la durée des chocs (entre particules ou avec la paroi) doit être négligeable devant la durée qui sépare deux chocs ; que les particules n'exercent pas d'interactions entre elles. De plus, comme le signale Pierre Duhem (1861-1916) dans son ouvrage de 1902 : « À la théorie cinétique des gaz il était naturel de rattacher la théorie de la formation des vapeurs, et Clausius s'y efforça. Lorsqu'un liquide est surmonté de sa vapeur, un échange continu de molécules se produit au travers de la surface de contact ; au bout d'un certain temps, on parvient à un état d'équilibre mobile ; autant le liquide laisse échapper des atomes qui pénètrent au sein de la vapeur, autant il en reprend à cette vapeur ; la vapeur est alors saturée » ([29], p. 162).

Les hypothèses de Clausius ont dû être modifiées pour tenir compte du comportement des gaz réels : il faut tenir compte du volume propre des molécules et des forces d'interaction entre les molécules. Ces forces ont été appelées forces d'attraction de van Der Waals, d'après le nom du physicien hollandais Johannes Diderik van der Waals (1837-1923) qui fut le premier à réaliser en 1894 une étude complète de ces forces en relation avec la nature des gaz et des liquides. Des progrès furent ensuite apportés à cette théorie, notamment par James Clerk Maxwell (1831-1879) (vitesse quadratique moyenne en 1860) et par Ludwig Boltzmann (1844-1906) (probabilité thermodynamique W en 1877). L'agitation thermique permettra aux pères Joseph Delsaulx (1828-1891) et Ignace Carbonelle (1829-1889) de donner entre 1877 et 1880 une explication correcte du phénomène observé en 1827 par Robert Brown (1773-1858), à savoir les mouvements irréguliers et incessants de particules microscopiques solides en suspension dans un liquide.

Cette idée du mouvement continu des particules commence à être acceptée par les chimistes. C'est ainsi que Dimitri Mendeleïev (1834-1907) écrit dans *Les principes de chimie* (1869-1871) : « C'est qu'en effet, dans les trois états sous lesquels peuvent exister les corps : solides liquides ou gazeux, il faut admettre, bien que différents pour chaque état, et en mesure, et en forme, l'existence d'un mouvement intérieur et d'une mobilité des molécules, qui constituent les corps eux-mêmes » ([30], p. 63). Il en est de même pour Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) dans son *Introduction à l'étude de la chimie* de 1885 : « On admet, en effet, que les molécules des corps ne sont pas immobiles, mais sont animées de mouvements divers, mouvements vibratoires, mouvements de translation [...] La chaleur n'est autre chose que l'énergie de ces mouvements moléculaires, et la température est en rapport avec leur amplitude » ([31], p. 4). Entre le XVII^e et le XVIII^e siècle, on est passé de l'air commun, d'une très grande fluidité, qui est pesant et qui contient un aliment propre à conserver la vie, à diverses formes d'air. Dans un premier temps, les chimistes vont étudier les propriétés et donner un nom à ces airs dans le cadre de la théorie

du phlogistique. Lavoisier va généraliser la dénomination de gaz, proposé par Van Helmont pour l'air fixé, à l'ensemble de ces airs et, en remplaçant le phlogistique par l'oxygène et en proposant une nouvelle nomenclature, les gaz deviennent des substances chimiques dont la composition est connue. Puis au XIX^e siècle, suite aux travaux de Boyle, Mariotte, Charles, Dalton et Gay-Lussac sur la compressibilité des gaz et en tenant compte des lois d'Avogadro-Ampère, est proposée l'équation d'état des gaz parfaits, c'est-à-dire des gaz dont on néglige le volume des molécules devant le volume V du gaz, ainsi que les interactions entre les molécules. Mais la mise au point de dispositifs expérimentaux permettant d'obtenir des pressions de plus en plus élevées et des températures de plus en plus faibles va remettre en question l'universalité de cette relation. Une nouvelle équation d'état va être proposée pour les gaz réels. Parallèlement, les gaz vont être modélisés par les physiciens sous la forme d'un mouvement incessant des molécules gazeuses ayant un volume propre et exerçant une interaction entre elles ; mouvement qui entraîne des chocs entre les molécules et les parois du récipient : la théorie cinétique des gaz.

[1] Michael Sendivogius (1566-1636) est un alchimiste et médecin polonais.

[2] L'hypothèse du phlogistique apparaît pour la première fois dans l'ouvrage de G.E. Stahl (1660-1734), *Zymotechnia fundamentalis sive fermentalionis theoria generalis* (1697). L'idée sur laquelle s'appuie la théorie du « phlogistique » est qu'un composé qui brûle perd quelque chose de léger et volatil, matérialisé par la flamme.

[3] « Mofette » : terme sous lequel on désigne à cette époque un gaz qui ne permet pas les combustions ou la respiration.

[4] H. Boerhaave, *Eléments de chimie*, tome 4, 1732, traduction française d'Allamant, Paris, 1754 (Gallica) ; voir également H. Metzger, *Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique*, 1930, réédition 1974, A. Blanchard, Paris.

[5] J.B. Van Helmont, in *Les œuvres de Jean Baptiste Van Helmont, traitant des principes de médecine et physique pour la guérison assurée des maladies*, 1648, trad. de M. Jean Le Conte, J.-A. Huguetan et G. Barbier, Lyon, 1671 (archive.org).

[6] J. Rey, *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine*, 1630, éd. originale par G. Millanges, Bazas (Gallica), réédition de 1896, avec une préface d'E. Grimaux, Masson, Paris (Gallica).

[7] S. Hales, *Vegetable statics or An account of some statical experiments on the sap in vegetables*, 1727, W. & J. Innys, T Woodward, Londres (archive.org) ; traduit de l'anglais par le Comte De Buffon, *La statique des végétaux et celle des animaux ; La statique des végétaux et l'analyse de l'air*, expériences lues à la Société royale de Londres, par D. Hales, 1779 (Gallica).

[8] Voici quelques sujets proposés par l'Académie de Bordeaux (d'après les actes de l'Académie des sciences et des belles lettres de Bordeaux) : 1729 : De l'action et propriétés du feu ; 1733 : Nature de l'air et ses propriétés ; 1747 : Pourquoi certains métaux augmentent-ils de poids en étant calcinés ?

[9] J. Black, *Lectures on the elements of chemistry*, 1803, J. Robinson, Edinburg (archive.org).

[10] H. Cavendish, Three papers, containing experiments on factitious air, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, 1766, 56, p. 141-184.

[11] T.O. Bergman, *Opuscules Chimiques et Physiques*, 1780, traduit par L.-B. Guyton De Morveau, N. Frantin, Dijon (Google Livre et archive.org).

[12] Cité entre autres par Th. Thomson, *The History of Chemistry*, vol. 2, 1831, p. 59 (Google Livre).

[13] Voir par exemple l'ouvrage de R. Kirwan, *Essai sur le phlogistique et la constitution des acides*, traduit de l'anglais avec les notes de MM. De Morveau, Lavoisier, de Laplace, Monge, Berthollet et Fourcroy, 1788, Paris (Google Livre).

[14] M. Daumas, *L'Acte Chimique, Essai sur l'Histoire de la Philosophie Chimique*, 1945, Éditions du Sablon, Paris.

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

[16] Voir à ce sujet : M. Berthelot, *La révolution chimique : Lavoisier*, 1890, Félix Alcan, Paris (Gallica) ; M. Daumas, Les polémiques au sujet des priorités de Lavoisier, *Revue d'Histoire des sciences et de leurs applications*, 1950, vol. 3, n°2 (Persee), p. 133-155 ; J.P. Muirhead, *Correspondances of the late James Watt on his discovery of the theory of the composition of water*, 1846, John Murray, Londres (archive.org) ; G. Wilson, *The life of the honorable Henry Cavendish*, 1851, The Cavendish Society, Londres (Google Livre).

[14] Pour plus d'informations, voir D. Fauque, La grande expérience de Lavoisier, *Pour la Science*, **2005**, p. 336, et *Lavoisier et la naissance de la chimie moderne*, **2003**, Vuiber, Paris.

[15] Voir les mémoires de A.L. Lavoisier : Mémoire sur la nature du principe qui se combine avec les métaux pendant leur calcination et qui en augmente le poids, *Mémoires de l'Académie des Sciences*, **1775**, p. 520 et *Œuvres complètes de Lavoisier* (www.lavoisier.cnrs.fr), tome 2, p. 122-128. Voir aussi le *Traité élémentaire de Chimie*, tome 1, p. 35-39 ; Mémoire sur un moyen d'augmenter considérablement l'action du feu et de la chaleur dans les opérations chimiques, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, **1782**, p. 457 et *Œuvres*, tome 2, p. 423-431 (Gallica) ; Réflexions sur la décomposition de l'eau par les substances végétales et animales, *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, **1786**, p. 590-605 (Gallica).

[16] Voir R. Boyle, New experiments physico-mechanical touching the spring of the air; and its effects, made for the most part in a new pneumatical engine, experiment, in *The works of the honourable Robert Boyle. To which is prefixed the life of the author*, **1662**, 6 vol., T. Birch (éd.), Londres, **1772** (archive.org).

[17] E. Mariotte, Second essai de la nature de l'air, **1717**, in *Œuvres de Mr Mariotte*, tome 1 (Gallica).

[18] L.J. Gay-Lussac, Recherches sur la dilatation des gaz et des vapeurs, *Annales de chimie*, première série, **1802**, t. 43, p. 137-175.

[19] E. Clapeyron, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur, *Journal de l'École polytechnique*, **1834**, p. 153-191.

[20] V. Regnault, Relation des expériences... pour déterminer les principales lois et données numériques qui entrent dans le calcul des machines à vapeur, **1847**, t. 1, Firmin Didot, Paris (Gallica) ; Recherches sur la dilatation des gaz, *Annales de chimie et de physique*, **1842**, 1^{er} mémoire, t. IV, p. 5-63 ; 2^e mémoire, t. V, p. 52-83.

[21] Cité par J. Rosmorduc, *Histoire de la Physique*, tome 1, **1987**, Technique et Documentation, Paris, p. 26.

[22] Voir par exemple E.H. Amagat, Nouveau réseau d'isothermes de l'acide carbonique, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, **1891**, t. 113, p. 446-451.

[23] I. Newton, *Traité d'optique, Question XXXI*, **1720**, P. Humbert, Amsterdam, traduit par Marat, **1787**, Leroy, Paris (Gallica), reproduction en fac-similé de l'édition originale, traduite par P. Coste, **1955**, Gauthier-Villars, Paris.

[24] J. Dalton, *A new system of chemical philosophy*, **1808**, R. Bickerstaff, Strand, Londres (archive.org).

[25] C.L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, **1803**, Firmin Didot, Paris (Gallica).

[26] L.J. Thenard, *Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique*, tome 1, **1834**, 6^e éd., Crochard & Cie, Paris (Gallica).

[27] D. Bernoulli, *Hydrodynamica, sive de Viribus et Motibus Fluidorum commentarii. Opus Academicum*, **1738**, Section 10, p. 200 (archive.org), trad. française in *Cahiers d'Histoire et de Philosophie des Sciences*, **1984**, n°9, cité par J. Rosmorduc, *Histoire de la Physique*, t. 1, Technique et Documentation, Paris.

[28] A.L. Lavoisier, P.S. Laplace, Mémoire sur la chaleur, **1780**, in *Œuvres de Lavoisier*, **1862**, t. 2, p. 283 (Gallica).

[29] P. Duhem, *Le mixte et la combinaison chimique*, **1902**, C. Naud, Paris (archive.org).

[30] D.I. Mendéléev, *Principes de la Chimie*, **1895**, trad. de la 5^e édit. russe, 1^{ère} édition française, B. Tignol, Paris, t. 1 (Gallica).

[31] A. Wurtz, *Introduction à l'étude de la chimie*, t. 1, **1885**, Masson, Paris (Gallica).

Alain DUMON,
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr



Village de la Chimie
des sciences de la nature et de la vie

11-12

FÉVRIER | ÉDITION 2022

À L'ENCPB :
LYCÉE PIERRE-GILLES
DE GENNES
11, RUE PIRANDELLO
75013 PARIS



ET EN VIRTUEL :
WWW.VILLAGEDELACHIMIE.ORG



2 JOURS POUR DÉCOUVRIR LES FORMATIONS ET TON FUTUR MÉTIER



FRANCE
CHIMIE



GRUPE
vyy



FRANCE
CHIMIE
ÎLE-DE-FRANCE

INFOCHIMIE



GRUPE
APICIL



Mouvement
des Entreprises
de France
Île-de-France



Société Chimique de France