La combinaison chimique à travers les lois pondérales à l'orée du 19e siècle

par Bernard Vidal

(U.E.R. de Chimie, C2, Université des Sciences et Techniques de Lille, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq)

A.L. Lavoisier (1743-1794) donna à la fin du 18e siècle, par le succès de ses travaux sur l'oxydation, une nouvelle impulsion à la chimie dans le sens d'une recherche pondérale plus poussée. Dans son ouvrage « Traité élémentaire de chimie », paru en 1789, il soulignait l'importance du principe de la conservation de la matière. Rien ne se perd au cours d'une réaction, rien, non plus, ne peut apparaître « ex nihilo », et le poids des substances recueillies à la fin d'une expérience doit être égal à celui des matières de départ.

Les recherches quantitatives, à cette époque, n'en étaient certes pas à leurs balbutiements, mais les notions pondérales avaient été faussées par la théorie du Phlogistique qui faisait intervenir un fluide immatériel pour expliquer les phénomènes d'oxydation (1 à 5). Ce fluide, dans lequel on retrouve le principe feu des philosophes de l'antiquité, était doué de légèreté intrinsèque. Il fut même considéré comme ayant un poids négatif, susceptible donc de diminuer le poids des substances avec lesquelles il se combinait. Le mérite de Lavoisier, qui souligna les contradictions de la théorie et montra le rôle que jouait l'oxygène dans les phénomènes que l'on croyait pouvoir interpréter à l'aide du Phlogistique, fut de subordonner la compréhension intime des processus chimiques aux notions fondamentales de poids.

Cependant, sorti des bilans réactionnels globaux de matière, l'incertitude régnait, et de nombreux concepts, portant cette fois sur les rapports de poids entre substances réagissantes, donc en définitive sur la composition des combinaisons chimiques, n'étaient pas éclaircis dans la deuxième moitié du 18e siècle. Les chimistes confondaient encore, à peu près totalement, la notion de combinaison et celle de mélange, de « mixte », et même d'agrégat.

Il faudra attendre les travaux de C.F. Wenzel (1740-1793) pour qu'un coin du voile commence à se soulever. Dans son ouvrage : « Leçons sur l'affinité chimique des corps », paru en 1777, il pressent la notion d'action de masse chimique et montre que, lors de la réaction d'un acide sur un métal, la vitesse croît avec la force de l'acide. De même il pensait qu'existait un rapport pondéral donné entre l'acide et la base dans le cas de la formation des sels neutres. Mais la loi de la neutralité lui échappa. Tout comme elle échappa aussi quelques années plus tard à L.B. Guyton de Morveau (1737-1816) qui s'intéressait à la double décomposition de sels neutres. Ce fut J.B. Richter (1762-1807) qui pris conscience de cette loi et tenta de structurer une théorie pondérale. Il publia de 1791 à 1802 une série de 11 volumes : « Des nouveaux objets de la chimie » et en 1792-1793 les trois tomes de son œuvre majeure : « Bases de la stœchiométrie » dans laquelle il développa ses conceptions sur l'existence de poids de combinaisons invariables, de poids équivalents. Mais la diffusion de ses théories eut fort à souffrir du manque de clarté de son expression écrite. Finalement ce fut la controverse entre J.L. Proust (1755-1826) et C.L. Berthollet (1748-1822) qui, à la fin du 18e siècle et jusqu'en 1806, mit sur la voie d'une meilleure connaissance des mécanismes de la combinaison chimique.

La confusion qui régnait depuis longtemps entre mélange, agrégat et combinaison, peut s'illustrer aisément par la lecture des travaux de J. Rey (1583-1685), qui, en 1630, soit plus d'un siècle avant Lavoisier, sut déceler le rôle de l'air dans les phénomènes d'oxydation et proposa une interprétation simple. Rey s'interrogeait sur la formation de « chaux d'étain » par calcination du métal à l'air. Il cherchait à élucider la raison pour laquelle lorsque le métal s'oxyde, se transforme en

Joseph-Louis Proust (1754-1826)
(Photo H. Roger Viollet)

« chaux », et que, ce faisant, il augmente de poids, l'accroissement de poids ne dépasse pas une certaine limite, bien que l'on maintienne les conditions de la réaction. Voici l'explication qu'il fournit de ce phénomène :
« Meslez de l'eau avec le sable ou la farine, ils s'en couvriront totalement jusqu'à la moindre de leurs parcelles : versez en davantage ils n'en prendront plus : et les retirant de l'eau, ils n'en porteront que ce qui leur adhère et qui suffit à les enceindre justement. Replongez les cent et cent fois, ils n'en sortiront pas mieux chargez ; et les laissez dedans à repos, ils quitteront le superflu et iront à fonds par eux-mesmes ; tant la nature est religieuse de s'arrêter aux limites qu'elle se prescrit une fois. Nostre chaux est de cette condition... » (6)

Le métal ne « prend » donc d'« air » qu'une quantité déterminée, que ce qui lui est nécessaire pour l'« enceindre justement ». Il n'est pas question ici de combinaison chimique conduisant à un corps de composition déterminée. L'explication donnée est celle d'un processus physique d'agrégation.

La révolution antiphlogistique assura la gloire de Rey bien que ses travaux restés en dehors du courant scientifique de son époque aient eu peu d'influence sur l'évolution de la chimie. Les ennemis de Lavoisier ne manquèrent pas d'exagérer leur importance pour tenter de diminuer les mérites du grand réformateur.

L'exemple suivant, tiré de l'oeuvre de G.E. Stahl (1660-1734), promoteur de la théorie du Phlogistique, est aussi net que celui tiré des travaux de Rey :
« Entre le dissolvant et le corps à dissoudre, une proportion fixe est toujours requise ; ainsi, par exemple, une livre de camphre exige toujours au moins deux livres de menstrue ; de même une quantité déterminée d'eau-forte dissout seulement une quantité déterminée d'argent ; une quantité déterminée d'eau dissout seulement une quantité déterminée de sel. » (7a)

La confusion est totale, entre la dissolution du camphre ou du sel par un solvant, et l'attaque de l'argent par l'acide nitrique. Nous savons que dans le deuxième cas il y a une réaction chimique qui se produit, conduisant à un nouveau composé. On ne peut en effet comparer les proportions requises pour atteindre la saturation d'une solution, proportions qui dépendent des conditions expérimentales (par exemple température) avec celles de nature stœchiométrique qui conduisent à un nouveau corps. Les phénomènes procèdent d'une essence différente.

On notera cependant que Stahl introduit, par ailleurs, une nouvelle notion plus élaborée, celle de « poids naturel » qui est le premier pas vers les lois pondérales. Il nomme ainsi la proportion qui doit exister entre les masses des corps que l'on met en réaction pour obtenir un produit déterminé :
« L'esprit de nitre ne s'empare de l'esprit-de-vin qu'autant que la masse du second est dans un rapport donné avec la masse du premier ; et il semble bien que ce soit là le poids naturel ; car si vous y ajoutez une plus grande quantité d'esprit-de-vin, il ne se produira plus aucune combinaison spontanée ni aucun échauffement. » (7b).

Lavoisier à propos de l'oxydation du carbone souligne :
« ... il faut 72 parties d'oxygène en poids, pour en saturer 28 de charbon et que l'acide aériforme, qui est produit, a une pesanteur justement égale à la somme des poids du charbon et de l'oxygène qui ont servi à le former. » (8a).

Est-ce à dire que la loi des proportions définies était connue et utilisée par Lavoisier ? Non sans doute, car on trouvera toujours le mot saturation, ou un autre du même type, qui pointe l'oreille au détour d'une phrase et nous instruit du niveau réel atteint dans la compréhension des phénomènes chimiques.

Nous ne devons pas oublier I. Newton (1642-1727) dont les conceptions scientifi-

Lavoisier et Berthollet (Paris-La Sorbonne)
(Photo H. Roger Viollet)

ques ont régné en maître sur tout le 18e siècle. Pour lui, la structure de la matière est corpusculaire et les particules d'un corps peuvent exercer une attraction sur les particules d'un autre ; la combinaison des deux atteindra la saturation, lorsque la force attractrice du premier corps cessera de se faire sentir sur les particules de l'autre espèce, du fait d'une trop grande distance. On peut donc évaluer la force attractrice d'un corps sur un autre par la quantité de ce dernier nécessaire pour atteindre la saturation (9) :
« Quand on verse du sel de tartre obtenu par défaillance sur la dissolution d'un métal, ce sel fait précipiter le métal et le fait tomber au fond de la solution sous forme de boue : est-ce que cela ne prouve pas que les particules acides sont bien plus attirées par le sel de tartre que par le métal ? Et qu'en vertu de cette attraction supérieure, elles vont du métal au sel de tartre ? De même, lorsqu'une solution de fer dans l'eau-forte dissout la calamine et libère le fer ; ou qu'une solution de cuivre dissout le fer qu'on introduit en elle, et libère le cuivre ; ou qu'une solution d'argent dissout le cuivre et libère l'argent ; ou qu'une solution de mercure dans de l'eau-forte lorsqu'on la verse sur le cuivre, l'étain ou le plomb dissout le métal et libère le mercure, est-ce que tout cela ne prouve pas que les particules acides de l'eau-forte sont bien plus attirées par la calamine que par le fer, bien plus par le fer que par le cuivre, bien plus par le cuivre que par l'argent, et bien plus par le fer, le cuivre, l'étain et le plomb que par le mercure ? Et n'est-ce pas pour cette même cause qu'il faut plus d'eau-forte pour dissoudre le fer que le cuivre ? Et qu'il en faut une plus grande quantité pour dissoudre le cuivre que les autres métaux ? Et que, de tous les métaux, le fer est le plus facilement et le plus rapidement dissout,... etc. »

L'introduction par Newton, pour interpréter la structure de la matière, de forces analogues à celles qu'il avait découvertes dans le cadre de la gravitation, mais sensibles à courtes distances, donna un modèle qui permit de rendre compte, qualitativement, des phénomènes réactionnels, de la cohésion des solides, de la capillarité etc... Nous savons aujourd'hui que le savant anglais engageait la science sur des voies fructueuses. Il faisait faire un progrès énorme aux conceptions corpusculaires. Avant lui des scientifiques, tels que R. Descartes (1596-1650), R. Boyle (1627-1691) ou P. Gassendi (1592-1655), avaient une vision de la matière proche de celle des atomistes de l'antiquité, du moins sur certains points. Les corpuscules fondamentaux étaient en effet censés avoir des appendices crochus qui leur permettaient de s'unir mécaniquement, de former des agrégats et en définitive de constituer la matière. Bien plus élégante est l'hypothèse de Newton. Cependant telles qu'il concevait les forces au sein de la matière, celles-ci ne conduisaient pas à des combinaisons chimiques définies. Les particules pouvaient en effet s'associer les unes aux autres, former des agrégats, jusqu'à ce que s'épuisent les forces sans qu'une limite rigoureuse et d'origine structurale, qui échappe pour un corps d'identité donnée à l'influence éventuelle de l'opérateur, puisse être établie.

Le problème présenté par les différences entre combinaisons et mélanges fut loin d'être rendu plus clair par l'introduction de la notion de calorique.

Avec l'école de Lavoisier, à qui l'on doit cependant la disparition du concept de Phlogistique, on en vint à considérer la chaleur comme résultant de l'action d'un fluide présent dans tous les corps. Lavoisier appelle ce fluide « le calorique » dans la nomenclature chimique qu'il a contribué à mettre au point. Dans la ligne de la physique newtonienne les particules de ce fluide attirent ou repoussent les particules des autres corps à l'aide de forces qui s'exercent à de courtes distances. La saturation de la combinaison, si l'on ose employer une telle tournure, provient d'un équilibre des différentes attractions, des particules matérielles entre elles et aussi des attractions avec le calorique. Laissons Lavoisier exprimer ces concepts :
« Les substances métalliques pendant leur calcination augmentent de poids à proportion de l'oxygène qu'elles absorbent ; en même temps elles perdent leur éclat métallique et se réduisent en une poudre terreuse. Les métaux dans cet état ne doivent point être considérés comme saturés d'oxygène, par la raison que leur action sur ce principe est balancée par la force d'attraction qu'exerce sur lui le calorique. L'oxygène dans la calcination des métaux, obéit donc réellement à deux forces, à celle exercée par le calorique, à celle exercée par le métal ; il ne tend à s'unir à ce dernier qu'en raison de la différence de ces deux forces, de l'excès de l'une sur l'autre ».

« Les métaux n'ont pas tous le même degré d'affinité pour l'oxygène. L'or et l'argent par exemple et même le platine, ne peuvent l'enlever au calorique, à quelque degré de chaleur que ce soit. Quant aux autres métaux, ils s'en chargent d'une quantité plus ou moins grande ; et en général ils en absorbent jusqu'à ce que ce principe soit en équilibre entre la force du calorique qui le retient et celle du métal qui l'attire. Cet équilibre est une loi générale de la nature dans toutes les combinaisons. » (8b).

Ainsi pour un corps très soluble dans le calorique, on pourra augmenter sa solubilité dans un liquide donné si l'on apporte par chauffage du calorique à ce liquide. Citons encore Lavoisier :
« Si, par exemple, un sel est très peu soluble par l'eau, et qu'il le soit beaucoup par le calorique, il est clair que ce sel sera très peu soluble à l'eau froide, et qu'il le sera beaucoup, au contraire à l'eau chaude. » (8c).

Pour résumer ce qui précède on peut dire que certains chimistes admettaient bien la nécessité de proportions déterminées entre les corps qui réagissent pour former un autre produit. Mais ces proportions ne leur apparaissaient pas fixées indépendamment des conditions expérimentales. Pourquoi la masse de métal « dissoute » par une masse donnée d'acide ne dépendrait-elle pas, comme pour la dissolution d'un sel dans l'eau, des conditions de température, de quantité de calorique mis en jeu, etc... ?

La Révolution Chimique, dont Lavoisier était la tête de file, avec la théorie nouvelle de l'oxydation, eut aussi, paradoxalement, du fait même de son succès, un effet retardateur sur la compréhension des mécanismes pondéraux. Les travaux de chercheurs, comme Wenzel et Richter, sur les proportions constantes, ne trouvèrent lorsqu'ils furent publiés à la fin du 18e siècle, qu'une audience restreinte. La communauté scientifique se passionnait pour autre chose.

C'est à Richter (12) que revient la gloire d'avoir structuré et systématisé les notions pondérales. Sa pensée n'a pas été toujours très clairement exprimée, aussi pour simplifier allons-nous l'illustrer.
Dans les sels il considère qu'il y a une partie « acide » et une partie « basique ». Les sels se présentent donc sous une forme binaire dans laquelle on ne reconnaît pas les propriétés des deux corps qui les constituent : les propriétés de l'un sont neutralisées par les propriétés de l'autre. Si l'on ajoute à une solution de sulfate de potassium du nitrate de sodium, pour appeler ces composés de leurs noms modernes, la solution obtenue reste neutre. Une autre solution formée de nitrate de potassium et de sulfate de sodium aura les mêmes propriétés que la première. Il s'ensuit que les acides et les bases (ou plutôt devrait-on dire les « restes acides » et les « restes basiques ») qui constituent ces sels et qui pourraient être mis en liberté dans la solution sont dans des rapports tels d'un sel à un autre qu'ils se neutralisent réciproquement. Ainsi la partie « acide » du nitrate de sodium peut neutraliser parfaitement la partie « basique » du sulfate de potassium. On comprendra encore mieux si l'on choisit la réaction suivante que nous écrivons aujourd'hui :

$$K_2SO_4 + Ba(NO_3)_2 \rightarrow 2KNO_3 + BaSO_4$$

Le sulfate de baryum précipite, et l'on recueille une solution de nitrate de potassium, neutre. La « partie acide » provenant du premier sel a donc été à point suffisante, pour neutraliser la « partie basique » provenant du second sel de départ. Il existe donc des correspondances, des équivalences, d'une part entre les « parties acides » des différents sels, d'autre part entre leurs « parties basiques » et encore entre les couples acide-base à l'intérieur d'un sel et d'un sel à l'autre. On peut donc déterminer des quantités de matière équivalentes pour former des sels neutres. Dans le cas de la réaction précédente et compte tenu des libertés que cela suppose avec les notations, les quantités de matière ci-dessous sont équivalentes :

(K_2), (Ba), (SO_4), $(2NO_3)$

et si on les représente par leurs masses on aura un système de nombres proportionnels. Il suffira de peu de choses pour dire que ces quantités équivalentes sont des « unités » de matière et pour se les représenter sous forme d'entités distinctes, de corpuscules indépendants. Ces travaux s'ajoutant aux conceptions corpusculaires déjà en vigueur ouvriront donc la voie à la théorie atomique de J. Dalton (1766-1844).
Les proportions fixes de Richter impliquent que la composition des corps est constante ; que, par exemple, la composition de l'eau n'est pas, un jour, de 2 g d'hydrogène pour 16 d'oxygène et le lendemain de 1 g d'hydro-

Claude Berthollet (1748-1822)
(Photo H. Roger Viollet)

gène pour 100 d'oxygène, selon la manière de préparer le corps.
On résumera l'essentiel des travaux de Richter sous forme d'une loi, appelée loi des nombres proportionnels, que nous pouvons exprimer sous la forme suivante :
« Les masses de deux éléments A et B qui se combinent à une même masse d'un troisième élément sont en rapport simple avec les masses de A et B qui se combinent entre elles. »

L'exposé de cette loi obscure a heureusement disparu des manuels de l'enseignement secondaire depuis une dizaine d'années. Son caractère ésotérique est sans doute à l'origine de sa longue carrière !

Mais tous les chimistes n'étaient pas de l'avis de Richter. C.L. Berthollet (1748-1822), mettait en doute que les substances de mêmes propriétés, comme deux échantillons différents de sulfate de cuivre, puissent avoir des compositions absolument identiques :
« Les chimistes, frappés de ce qu'ils trouvaient des proportions déterminées dans plusieurs combinaisons, ont souvent regardé comme une propriété générale des combinaisons de se constituer dans des proportions constantes ; de sorte que, selon eux, lorsqu'un sel neutre reçoit un excès d'acide ou d'alcali, la substance homogène qui en résulte est une dissolution du sel neutre dans une portion libre d'acide ou d'alcali. »
« C'est une hypothèse qui n'a pour fondement qu'une distinction entre la combinaison et la dissolution... » (10).

Ce sont néanmoins les idées sur la constance des combinaisons que les chimistes ont retenues. Proust montra par une série d'analyses minutieuses, qui ont porté notamment sur les composés du cuivre, que les produits formés naturellement au sein de la terre avaient la même composition que leurs homologues fabriqués dans le laboratoire, or l'homme ne devait certes pas utiliser les mêmes procédés de fabrication que la nature. Aussi, lorsque le chimiste pense qu'il a affaire à des compositions variables pour une combinaison donnée, c'est que dans ses combinaisons, il y a un excès de l'un des produits de départ, ou bien qu'il a devant lui un mélange dans des proportions diverses de plusieurs combinaisons :
« Ces proportions toujours invariables, ces attributs constants qui caractérisent les vrais composés de l'art, ou ceux de la nature, en un mot ce pondus naturae si bien vu par Stahl ; tout cela, dis-je, n'est pas plus au pouvoir du chimiste que la loi d'élection qui préside à toutes les combinaisons. » (11)

On peut énoncer la loi des proportions définies issue des travaux de Proust de la façon suivante :
« Pour former un composé donné, deux éléments se combinent toujours dans les mêmes proportions. »

Rappelons que cette constance de la combinaison chimique devait obligatoirement être supposée par Richter. Le mérite de Proust est d'avoir contribué à la faire triompher expérimentalement des vues de Berthollet.

Telles qu'elles étaient connues alors, en ce début du 19e siècle, les lois de proportionnalité dans les combinaisons, servirent de guide aux partisans des « équivalents » pour faire de la chimie expérimentale, sans se préoccuper de la structure intime de la matière. De plus audacieux se poseront tout de même le problème fondamental : qu'est-ce qui est à l'origine des quantités de matières équivalentes, des compositions définies ? Ne peut-on que se borner à constater un dictat de la nature ? Toutes ces lois expérimentales ne s'éclaireront et seront reliées à une base théorique que lorsque J. Dalton (1766-1844) développera sa théorie atomique quantitative et qu'A. Avogadro (1776-1856) introduira le concept de molécule. Car les lois pondérales ne sont pas autre chose que l'expression de la discontinuité de la matière.

Bibliographie

(1) A History of chemistry, vol. II ; J.R. Partington, Mac Millan, Londres 1961, p. 653.
(2) Évolution des théories sur la structure de la matière ; B. Vidal, Centre de Documentation Sciences Humaines du CNRS, collection « Cahiers d'histoire et de philosophie des sciences », Paris, 1977, p. 31.
(3) Newton, Stahl, Boerhaave et la doctrine chimique ; H. Metzger, Blanchard, Paris 1930 (nouveau tirage 1974), p. 159.
(4) The history of the phlogiston theory ; J.H. White, édité par E. Arnold, Londres 1932.
(5) Historical studies on the phlogiston theory ; J.R. Partington et D. Mckie, paru dans la revue *(Annals of Sciences ;* I) 1937, vol. 12, n° 4, p. 362-404 ; II) 1938, vol. 3, n° 1, p. 1-58 ; III) 1938, vol. 3, n° 4, p. 338-371 ; IV) 1939, vol. 4, n° 2, p. 113-149.
(6) Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'estain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine ; J. Rey, Bazas, 1630, Essay XXVI.
(7) Fundamenta chymicae..., G.E. Stahl, Nuremberg 1723 : *a*) Pars II. Tractatus I, sect. I, cap I : De natura fluidi et solidi ; *b*) Pars II. Tractatus II : Doctrinae chymicae. Pars I, sectio II : De compositionibus. Articulus I. Volatilium (traduction adoptée : celle de la référ. 15).
(8) Traité élémentaire de chimie présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes ; A.L. Lavoisier, 1re éd. Paris 1789 ; *a*) 3e éd., t I, p. 68 ; *b*) 3e éd., t II, p. 127 ; *c*) 3e éd., t II, p. 39.
(9) Optique ; I. Newton, Londres 1704, Question XXXI.
(10) Essai de statique chimique ; C.L. Berthollet, Paris 1806, 1re partie, p. 61.
(11) Recherches sur le cuivre ; J.L. Proust, *Annales de Chimie,* 1799, t XXXII, p. 30.
(12) Anfangsgründe der Stöchyometrie oder Messkunst chemischer Elemente ; J.B. Richter, 1792-1793.
Mittheilungen über die neueren Gegenständen der Chemie ; J.B. Richter, 1795, 4e fasc.

Le lecteur intéressé pourra consulter les ouvrages suivants, dont nous nous sommes éventuellement inspirés, et qui développent les points abordés ici ou brossent un tableau plus général de la période :
(13) Chimie et chimistes, R. Massain, Magnard, Paris, 1966 (5e éd.). Ouvrage très simple pour un survol rapide ou une initiation.
(14) A history of chemistry, Vol. III, J.R. Partington, MacMillan, Londres, 1962, ainsi que l'ouvrage du même auteur noté à la référence 1. Ouvrages spécialisés.
(15) Le mixte et la combinaison chimique ; P. Duhem, Naud, Paris, 1902.
(16) La science moderne (de 1450 à 1800). (Tome II de : Histoire générale des sciences), R. Taton (Sous la direction de), P.U.F., Paris, 1969 (2e éd.). Cet ouvrage ainsi que le suivant comportent de larges parties consacrées à la chimie.
(17) La science contemporaine I. Le XIXe siècle. (Tome III de : Histoire Générale des Sciences), R. Taton (Sous la direction de), P.U.F., Paris, 1961.