

L'eau : la fin d'un élément

1794-1994



BICENTENAIRE
LAVOISIER

Jean-Claude Compain * professeur agrégé

A la fin de février 1785, Lavoisier et son assistant Meusnier, un jeune et dynamique officier du génie, convient le grand monde de la science, le duc de Chaulnes, Malesherbes et d'autres personnalités à une solennelle expérience d'analyse et de synthèse de l'eau, qui dure deux jours. Devant cette noble assistance, la preuve est faite que l'eau n'est pas un élément. (voir encadré la chronologie des expériences sur la décomposition et la synthèse de l'eau).

Une expérience, même aussi fondamentale pour la compréhension des phénomènes chimiques, était-elle susceptible de déplacer un tel aréopage ? Peut-être pas, mais la chimie a bénéficié ici du secours de l'aéronautique naissante : entre les ballons à air chaud des frères Montgolfier et le ballon à hydrogène de Jacques Alexandre César Charles, les académiciens semblent préférer le second. Une de leurs priorités est : comment fabriquer de l'hydrogène "en grand" ? [1]

Lavoisier, qui travaille sur la synthèse de l'eau depuis longtemps sans emporter la conviction de ses collègues, profite de l'occasion. Il organise la convergence d'éléments les plus divers. Un ingénieur, des hommes

du monde, un matériel très onéreux, deux expériences qui marchent mal, un registre de laboratoire et quelques signatures érigent un fait scientifique en événement historique de premier ordre, fondateur d'une vérité incontestable.

A la recherche de l'acide perdu

Quand Lavoisier s'attaque au problème de la combustion de l'hydrogène, il a depuis longtemps l'idée que toute combustion fournit un acide. Il expose ses considérations générales sur les acides en novembre 1779 à l'Académie. Son idée est soutenue par un riche inventaire de données expérimentales (combustion du charbon, du soufre, du phosphore). Cette hypothèse est tellement centrale qu'il donne le nom d'oxygène (générateur d'acide) à l'"air éminemment respirable".

Il sait que la combustion de l'hydrogène fournit de l'eau, mais la quantité extrêmement faible obtenue par Macquer (figure 1) est compatible avec l'idée d'une humidité contenue dans les gaz et que la réaction de combustion dépose sur la coupelle, comme la buée se dépose sur les vitres en hiver.

Ce n'est donc pas la présence de l'eau mais l'absence d'acide qui va provoquer l'étonnement de Lavoisier de 1777 à 1783. C'est la limpidité de l'eau de chaux, la teinture de tournesol qui refuse de rougir, le sirop de violette qui refuse de verdir qui vont l'entraîner dans une traque à l'acide manquant qui mobilisera de plus en plus de matériel, de temps, d'argent, de savants. C'est elle qui va amener Lavoisier à travailler

dans un système de plus en plus fermé, à abandonner les réactifs aqueux pour la cuve à mercure et le contrôle des poids. Il calque alors son travail sur ce qu'il avait fait pour la combustion :

"...le ressort essentiel de la démonstration réside aux yeux de Lavoisier dans la possibilité de traiter les réactions effectuées comme un système fermé dont on contrôle les entrées et les sorties, ce qui permet donc d'établir des bilans de gains et de pertes en volume ou en poids" [1]

Quand l'eau devient le produit de la réaction

Quand Lavoisier sera-t-il convaincu que la combustion de l'hydrogène ne dépose pas un peu d'eau, mais qu'elle ne produit que de l'eau ? Quand il tente l'expérience en juin 1783, il est déjà convaincu. L'expérience elle-même est très décevante : elle fait bien apparaître une grosse quantité d'eau que les réactifs en solution aqueuse avaient dissimulée, mais le bilan des poids, même compté à l'estime, fait apparaître un déficit considérable.

"On a combiné dans une cloche en présence de M. Blagden, du Séjour, de Laplace, Vandermonde, de Fourcroy, Meusnier, Legendre de l'air déphlogistiqué et de l'air inflammable² tiré du fer par l'acide vitriolique.

Les deux airs arrivaient chacun par un tuyau et, au moment de leur réunion à l'orifice du tuyau, ils brûlaient dans la cloche même. On a brûlé ainsi par évaluation 50 ou 60 pintes¹ d'air inflammable, et par conséquent au moins 20 pintes d'air déphlogistiqué. L'expérience n'a pas parfaitement

* Lycée J. Decour, 12, av. Trudaine, 75009 Paris.

Pour la signification des termes anciens, consulter le glossaire.



Figure 1 - Expérience de Macquer montrant que la combustion de l'hydrogène produit de l'eau (C. Bailleux, P. Clément., *L'hydrogène révolutionnaire*, EDF).

réussi parce qu'on a été obligé de rallumer à plusieurs fois. On a eu pour tout résultat dans la cloche, 2 gros 33 grains d'eau pure qui ne rougissait pas la teinture de tournesol². Il est resté de l'eau aux parois des vaisseaux ; il y en a eu de perdu. Aussi peut-on évaluer à 3 gros la quantité d'eau³.

25 pintes d'air déphlogistiqué
= 1 200 pouces540 grains
50 pintes d'air inflammable
pèsent au moins120 grains
Total : 660 grains

On aurait dû retirer 1 once 12 grains d'eau.

Ainsi il faut supposer une perte des deux tiers de l'air ou qu'il y a perte de poids [2].

Il communique ses résultats à l'Académie dès le lendemain. Il y a urgence à prendre date car les chimistes qui travaillent sur les gaz sont nombreux, Cavendish entre autres. Le mémoire, écrit bien après, sera augmenté de résultats ultérieurs.

En fait, l'expérience est très délicate : comment allumer la flamme sans ouvrir ? Comment mesurer les quantités de gaz utilisées ? Comment améliorer la pureté des produits de départ ? Cet hydrogène qui fuit tellement facilement est toujours trop lourd, donc il n'est pas pur. Cavendish a obtenu des traces d'acide nitrique et il est arrivé que l'eau de chaux de Lavoisier louchisse⁴ très légèrement.

Alors, la course au bilan des poids s'accélère ; les factures du constructeur Mégnie qui travaille 92 jours cette année 1783 à la conception des appareils de Lavoisier atteignent des

montants vertigineux. Dès qu'il en a connaissance, Lavoisier adopte l'allumage par décharge électrique de Monge (figure 2) tandis que Meusnier surveille la construction de gazomètres destinés à remplacer les cuves pneumatiques.

Cependant, la cible a changé. Ce n'est plus l'acide manquant qu'il s'agit de capturer, c'est l'antique doctrine de l'eau-élément qu'il s'agit d'abattre. Lavoisier réorganise sa stratégie. Si la synthèse échappe encore aux exigences de précision indispensables, il faut attaquer le dogme par une autre face : celle de la décomposition.

La contribution d'un gros ballon et d'un brillant jeune homme

Cet été 1783, en juillet, la nouvelle machine aérostatique de Charles vient concurrencer le ballon extraordinaire des frères Montgolfier. L'intérêt stratégique de ces inventions est évident et l'on crée, en décembre de la même année, la commission pour le perfectionnement des machines aérostatiques dont Meusnier et Lavoisier font partie.

Ancien élève de Monge à l'École du Génie de Mézières, Meusnier est bien connu de Lavoisier qui a suivi ses travaux sur une machine à dessaler l'eau de mer⁵. Il pratique la chimie à l'Arsenal et signe avec Lavoisier le mémoire lu le 21 avril 1784 [4].

Cependant, Meusnier est probablement déçu par la tournure que prend sa collaboration avec Lavoisier. Il s'agissait pour lui de mettre au point une technique sûre et économique pour produire de l'hydrogène en grand, or le mémoire du 21 avril apparaît surtout comme un article théorique sur la réduction de l'eau. Les métaux les plus chers sont essayés au même titre que les plus économiques ; toute l'attention est portée sur les bilans pondéraux et la question de la production en grand n'intervient qu'à la dernière page, où l'on apprend que l'on peut employer "celle des substances que l'on jugera devoir employer" [5] !

Meusnier retourne à Cherbourg en août 1785. Il n'écrira jamais le mémoire relatif à la grande expérience

de 1785, que Lavoisier lui réclame encore en 1787 par une lettre à laquelle il ne donnera pas de réponse.

Un phlogistique bien encombrant

Les chimistes de l'époque fabriquent l'hydrogène par action de l'acide sulfurique sur un métal. Ils savent que la solution restante est *identique* à celle que l'on obtient en faisant agir *la même quantité d'acide* sur "la chaux" *du même métal*⁶. Pour les phlogisticiens, un métal est un corps composé de chaux et de phlogistique. La réaction de l'acide sur le métal s'interprète donc simplement comme une décomposition du métal, celui-ci ayant plus d'affinité pour l'acide que pour l'hydrogène qui s'identifie alors au phlogistique. L'hydrogène provient donc du métal⁷.

Lavoisier, par contre, est embarrassé face à cette réaction. Il a vérifié que les réactions de combustion qui transforment les métaux en leur chaux se font avec augmentation de poids. C'est la chaux qui apparaît alors comme composée de métal et de "la partie la plus respirable de l'air". Par ailleurs, selon sa théorie sur les acides, l'acide sulfurique n'est que de l'oxyde de soufre en solution aqueuse. Si le métal et l'eau sont des éléments indécomposables et si l'acide sulfurique est un oxyde en solution aqueuse, alors d'où vient l'hydrogène ?

Kirwan, chimiste britannique, tente un compromis en admettant le rôle de l'air dans l'augmentation de poids observé au cours des réactions de combustion, mais en conservant le phlogistique. L'action de l'acide sur le métal devient alors une double décomposition, et le phlogistique-hydrogène sort vainqueur.

C'est Laplace qui propose en septembre 1783 l'hypothèse selon laquelle l'hydrogène obtenu ne viendrait ni du métal, ni de l'oxyde du soufre, mais de l'eau dans laquelle cet oxyde est dissous. Ce serait alors une décomposition de cette eau admise par Lavoisier au rang de corps composé depuis la synthèse de juin, et l'objection des phlogisticiens tomberait.

La chimie de l'eau devient un enjeu fondamental dans la lutte contre le

phlogistique. Il faut accumuler les preuves et multiplier les expériences ; après la synthèse, il faut explorer les réactions de décomposition.

Une prévision efficace des conditions de décomposition

Pour Lavoisier, un gaz n'est jamais un élément mais la combinaison d'une "base"⁸ matérielle particulière et de calorique (dit encore matière du feu ou substance de la chaleur). C'est cet élément-principe, porteur de qualité dans la plus pure tradition du XVIII^e siècle, qui donne à la matière son caractère "aéiforme".

Toute réaction où disparaît une quantité de gaz, qui est riche en calorique, se fera avec dégagement de chaleur. C'est le cas des réactions de combustion en général, et particulièrement le cas de l'hydrogène qui est lui-même gazeux.

La décomposition de l'eau (figure 3) sous le seul effet de la température ne peut être envisagée comme l'avait été celle de l'oxyde de mercure car elle produit deux gaz et nécessite, de ce fait, un apport de chaleur très considérable. Il faut donc coupler cette réaction avec la consommation d'un des gaz formés, par exemple l'oxygène, pour que l'apport de chaleur nécessaire devienne réalisable. Les réactions d'oxydation sont appelées à la rescousse.

La question qu'il s'agissait de résoudre était donc de décomposer l'eau, en lui présentant des intermédiaires capables de s'unir à l'un de ses principes constituants, et tendant à cette union avec une force supérieure à celle qui lie ces principes entre eux ; et, puisqu'il était si naturel de penser qu'outre l'air inflammable l'eau contient encore l'air déphlogistique que nous avons vu contribuer à sa formation, il fallait chercher à en séparer ce dernier par le moyen des corps avec lesquels on lui connaît une grande affinité : c'était donc parmi ces corps combustibles et les métaux calcinables⁹ que nous pouvions espérer de trouver les agents propres à opérer cette décomposition [5].

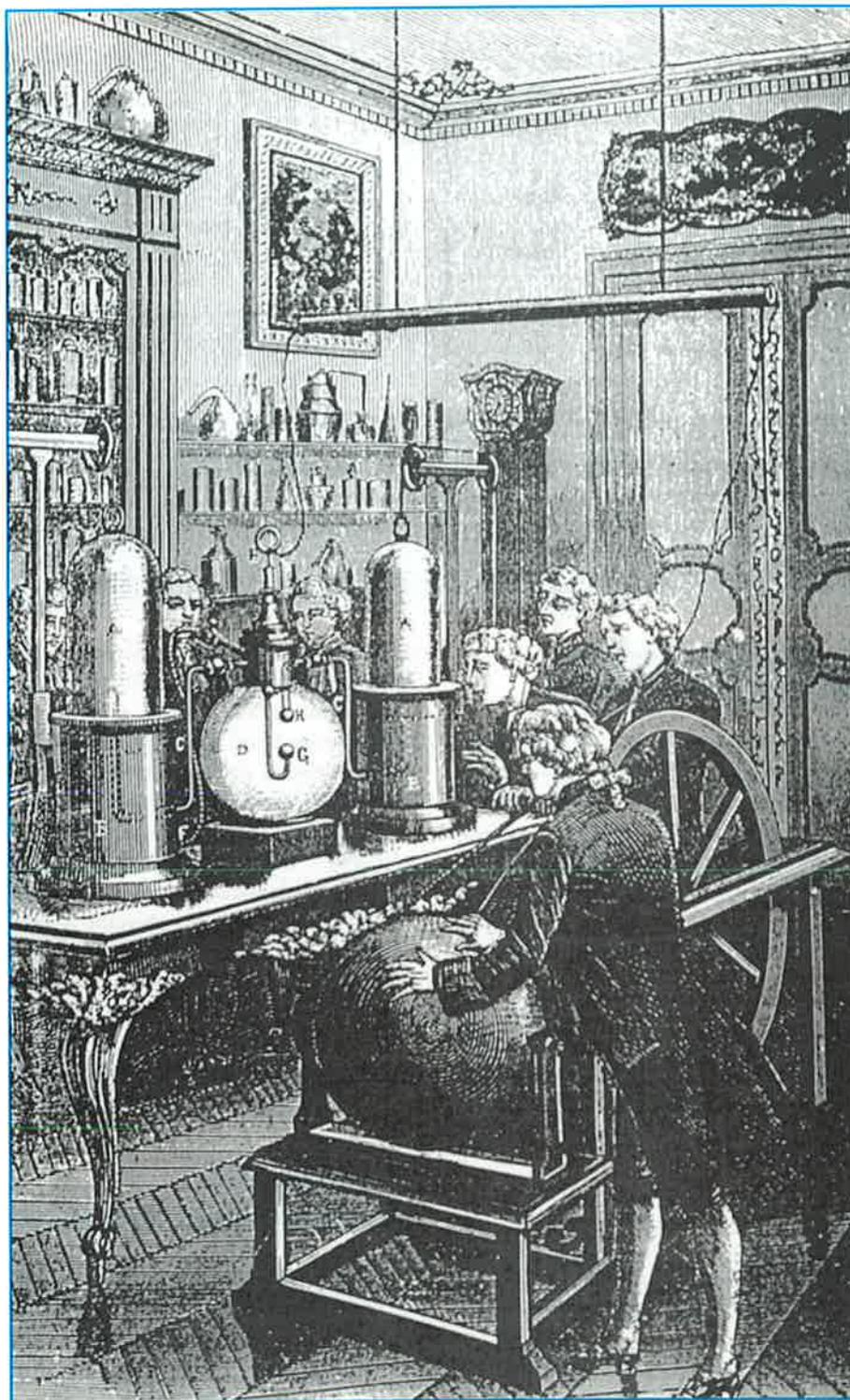


Figure 2 - Expérience de Lavoisier-Laplace de la synthèse de l'eau avec l'allumage électrique, perfectionnement dû à Monge. L'appareil au premier plan est une génératrice électrique (C. Bailleux, P. Clément, *L'hydrogène révolutionnaire*, EDF)

Comme attendu, l'or et l'argent qui ne s'oxydent pas facilement ne donnent rien. Le cuivre ne s'oxyde pas non plus dans ces conditions, bien qu'il puisse être oxydé par l'oxygène. Le zinc, le charbon donnent de bons résultats, l'étain et l'antimoine donnent des réactions trop fortes. Le

fer se transforme en un oxyde noir dont la nature semble varier en fonction de l'exposition à l'oxydation¹⁰ mais ne fournit pas l'oxyde rouge. Nos diagrammes d'Ellingham ne disent pas autre chose aux températures élevées.

Tableau I - Décomposition de l'eau : chronologie des expériences.

Date	Auteurs	Résumé	Observation	Conclusion
avant les travaux de Lavoisier	Bergman	réaction du fer sur l'eau pure	formation d'hydrogène et d'oxyde noir	
avant les travaux de Lavoisier	abbé Fontana Hassenfratz Stoultz, Hellancour	extinction du charbon ou du fer rouge dans l'eau	formation d'hydrogène	
avant les travaux de Lavoisier	Priestley	réaction des oxydes métalliques sur l'hydrogène	obtention du métal, dans de nombreux cas le fer ne se réduit qu'en oxyde noir	l'hydrogène est identifié au phlogistique
1783	Lavoisier	expérience Bergman	réaction très lente	l'eau est décomposée
hiver 1783-1784	Lavoisier, Meusnier	réaction du fer sur l'eau	obtention de l'hydrogène	l'eau est décomposée
février 1785	plusieurs personnes dont Lavoisier	décomposition spectaculaire	conservation de la masse dans la réaction de décomposition	l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux d'hydrogène

La nouvelle doctrine prête pour la victoire

Après la synthèse de l'eau, Lavoisier a donc réussi en 1784 son analyse. Mais il fait plus que cela. Il est maintenant à la tête d'une doctrine chimique capable d'anticiper, de prévoir efficacement le résultat d'expériences nouvelles. Le phlogistique n'est pas une hypothèse dont il a démontré le caractère erroné : c'est un concept devenu inutile. Le principe oxygène, le calorique, la conservation du poids de chaque élément sont devenus les seuls outils nécessaires. La révolution chimique va entrer dans une phase nouvelle : celle de la séduction.

Lavoisier qui n'a pas pleinement réussi ses attaques contre le phlogistique en 1777, ne néglige rien ni personne dans cette entreprise de conversion à la doctrine nouvelle. Il va

construire un réseau de plus en plus large de chimistes convaincus, et pour convaincre, il n'hésite pas à mettre en scène avec faste les expériences de décomposition et de recomposition de l'eau si laborieusement mises au point.

En février 1785, c'est bien de publicité qu'il s'agit. Les expériences qui ont coûté des milliers de livres et qui ont demandé des mois de travail n'apportent pas de résultat vraiment nouveau. Elles constituent, par contre, un événement phare dans le monde scientifique du moment. C'est l'aura qui entoure l'événement qui entraîne la conviction, plus que la démonstration elle-même.

De l'efficacité des expériences douteuses

Malgré tout le soin apporté à leur préparation, les expériences de février

ne se déroulent pas sans incident : un récipient s'est cassé, de l'eau a été projetée sur le mur, entraînant avec elle la mesure et le bilan des poids. Rien ne se crée, mais la preuve est perdue, étalée sur le mur.

Lavoisier, loin d'estimer que l'expérience est manquée, fait recommencer des projections d'eau pour évaluer la quantité manquante. Berthollet, qui est chargé de certifier la rigueur des opérations, admire la précision de l'estimation des pertes et certifie que les résultats sont incontestables.

Il annonce le 6 avril 1785, sa conversion aux idées de Lavoisier dans un mémoire sur l'acide marin déphlogistiqué. Il entraîne dans son adhésion plusieurs autres chimistes, dont Fourcroy et Guyton de Morveau. Ensemble, ils effectueront un travail de sape très efficace de l'ancienne chimie :

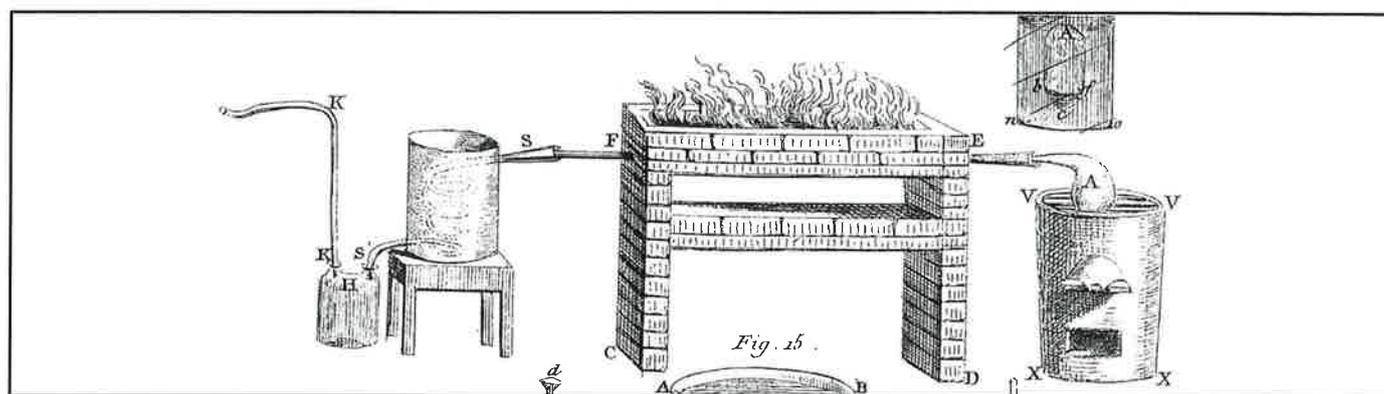


Figure 3 - Décomposition de l'eau, *Traité élémentaire de Chimie*, Lavoisier, tome II, planche VII.

Tableau II - Synthèse de l'eau : chronologie des expériences.

Date	Auteurs	Résumé	Observation	Conclusion
avant les travaux de Lavoisier	Macquer	combustion de l'hydrogène à l'air libre	la coupelle froide se recouvre de buée	l'eau en suspension se dépose
septembre 1777	Lavoisier Bucquet	combustion de l'hydrogène contenu dans un flacon	l'eau de chaux ne se trouble pas	la combustion ne donne pas de gaz carbonique
hiver 1781-1782	Lavoisier Gengembre	combustion de l'hydrogène dans l'oxygène en milieu fermé	les réactifs caractéristiques des acides sont négatifs	la combustion ne donne pas d'acide
24 juin 1783	plusieurs personnes dont Lavoisier	combustion en milieu fermé sur cuve à mercure	grosse production d'eau	l'eau est le produit de la réaction : c'est un composé
février 1785	plusieurs personnes Lavoisier	synthèse spectaculaire	conservation de la masse dans la réaction de synthèse	l'eau est composé d'un volume d'oxygène et deux d'hydrogène

ils changeront la langue. Dans la nomenclature qu'ils publient en 1787, chaque corps reçoit un nom qui reflète sa composition telle qu'elle est perçue dans le cadre de la chimie nouvelle. Le vocabulaire imagé et tortueux d'autrefois disparaît au profit d'une langue rationnelle et les nouvelles générations de chimistes ne comprendront plus les textes anciens devenus inaccessibles.

Références

- [1] Bensaude-Vincent B., *Lavoisier*, éd. Flammarion, Paris, 1993.
- [2] Daumas M., *Lavoisier théoricien et expérimentateur*, éd. Presses Universitaires de France, 1955.
- [3] Partington, *A short history of chemistry*, 1937, réédition de 1957, Harper and brothers, New York.
- [4] Belin P., in Sadoun-Goupil, *Lavoisier et la révolution chimique*, actes du colloque (1989) tenu à l'occasion du bicentenaire de la publication du *Traité élémentaire de Chimie*, éd. Sabix, École Polytechnique, 1992.
- [5] Lavoisier, *Œuvres*, t. II, publié par son Excellence le ministre de l'Instruction publique et des Cultes, J.-B. Dumas, t. II, 1864.

Bibliographie

Abbott D., *The biographical dictionary of scientists*, Frederick Muller, Alexandra road, Wimbledon, Londres, 1983.

Bailleux C., Clément P., *L'hydrogène*

révolutionnaire, document EDF.

Daumas M., *Lavoisier*, éd. Gallimard, Paris, 1942.

Grimaux E., *Lavoisier*, 1896 ; réédition Jacques Gabay, 1992.

Sadoun-Goupil M., *Le chimiste Claude-Louis Berthollet*, éd. Librairie philosophique J. Vrin, Paris, 1977.

Notes

¹ Environ 50 L.

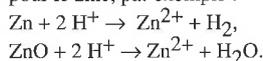
² Test de présence d'un acide.

³ Moins de 11,5 g.

⁴ Louchir : donner un louche (léger précipité flottant dans un liquide).

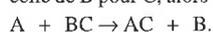
⁵ La réalisation de cette machine a dû être abandonnée en raison de problèmes techniques insurmontables. Meusnier est élu adjoint géomètre à l'Académie en janvier 1784, année où il présente à l'Académie des sciences neuf mémoires sur les machines aérostatiques.

⁶ En termes modernes, les réactions s'écrivent, pour le zinc, par exemple :



La même solution de sulfate de zinc, à une quantité d'eau indiscernable près, peut être obtenue par l'action de la même quantité d'acide sur le métal ou sur son oxyde.

⁷ On utilise ici la théorie des affinités en usage à l'époque : si l'affinité de A pour C est supérieure à celle de B pour C, alors on a la réaction :



⁸ Principe ou substrat.

⁹ Oxydables à l'air.

¹⁰ L'oxydation effectuée dans ces conditions fournit FeO, puis Fe₃O₄. Par contre, on n'obtient pas Fe₂O₃. Si le refroidissement est assez rapide, FeO ne se décompose pas sensiblement et peut être observé à l'état métastable.