CHAPITRE 14

LA RÉVOLUTION CHIMIQUE

« Il est clair que la révolution qui placerait la Chimie dans le rang qu'elle mérite ne peut être opérée que par un chimiste habile, enthousiaste et hardi. » Venel, l'Encyclopédie, article Chimie

La révolution chimique a bien eu lieu. Elle démarre le 1er novembre 1772, jour où Lavoisier pose officiellement ses doutes sur la chimie qui le précède et qu'il va tenter de transformer, modifier, réformer, révolutionner. Ce jour-là, Lavoisier dépose à l'Académie Royale des Sciences un pli cacheté contenant son intuition : le phosphore, en brûlant, acquiert quelque chose qui se trouve dans l'air. Ce quelque chose c'est l'oxygène. Et c'est l'oxygène qui se combine avec le phosphore pour donner ce qu'il appellera plus tard un oxyde. Ainsi la combustion est une oxydation. C'est aussi une combinaison qui justifie qu'en associant l'oxygène au phosphore, le poids du produit formé soit plus élevé que celui du phosphore seul. À partir de là, la révolution est en marche. En 1774, Lavoisier va noter dans son registre de laboratoire son plan d'investigation, le choix de ses expériences et par la suite, profitera de toutes les opportunités qui seront à sa portée pour valider son intuition.

Quand s'arrête cette révolution? Elle s'accentue autour de points culminants, la théorie de l'oxygène (1779), la composition de l'eau (1783), le mémoire de 1784 sur la nature composée de l'eau, la grande

synthèse de 1785, la nomenclature chimique (1787) et pour finir le Traité Élémentaire de Chimie. Faut-il arrêter la révolution à la date de sa parution, le 10 février 1789? En tout cas à cette époque, Lavoisier a fini de fonder et de développer sa chimie. On peut voir dans la reconnaissance de tous les grands chimistes d'Europe; dans la propagation et la validation de cette nouvelle chimie par les éminents professeurs d'Angleterre, d'Écosse, d'Allemagne, de Suède, de Suisse, d'Italie, d'Espagne, de Belgique qui se fait principalement jusqu'en 1792, les marques de la fin de cette révolution. À l'École Normale de l'An III, Berthollet fait une leçon sur la synthèse de l'eau. À l'École polytechnique, c'est aussi la chimie de Lavoisier que l'on enseigne. De même au Collège de France où l'on retrouve Lefèvre-Gineau et plus tard Dumas. À la fin du siècle, la révolution chimique sera terminée, approuvée, discutée mais l'on ne reviendra plus en arrière. Le phlogistique est en passe de disparaître. L'oxygène, l'hydrogène, l'azote, sont devenus des réalités, des noms de gaz reconnus. Certains mystères restent entiers. Mais la chimie est en train de devenir une science, enseignée par des professeurs (de chimie) et diffusée auprès de jeunes étudiants qui vont devenir à leur tour de vrais chimistes.

En vingt ans, Lavoisier fait la révolution. L'oxygène allait triompher. Mais pour que Lavoisier parvienne à ses fins, il aura besoin d'une preuve éclatante, d'une expérience renversante qui prouve sans le moindre doute qu'il a raison.

Lavoisier a besoin d'une « experimentum crucis »

Faire une expérience cruciale, faire de l'eau!

Jean-Antoine Chaptal, chimiste industriel à Montpellier et titulaire de la chaire de chimie du Languedoc fait passer ces quelques lignes dans une lettre du 24 juin 1784 à Lavoisier : « vos expériences d'analyse et de synthèse paraissent former ce qu'on appelle experimentum crucis et si vos idées trouvent des contradicteurs, c'est parce qu'elles s'écartent furieusement de ce qui était connu ». C'est un ensemble, un faisceau de preuves dégagé d'un ensemble d'expériences qui forment pour Chaptal

la pierre angulaire de l'œuvre de Lavoisier. Il y a pour Chaptal dans les expériences de Lavoisier sur la synthèse de l'eau la même idée que celle qui traversa l'esprit de Newton lorsqu'il réussit son *experimentum crucis* en décomposant la lumière blanche par un prisme. Et Chaptal avait vu juste. En réussissant à synthétiser l'eau Lavoisier va permettre d'écrire plus tard une des équations les plus simples et les plus célèbres de la chimie : H₂ plus O₂ donne H₂O!

$$H_2 + \frac{1}{2}O_2 = H_2O$$

Équation chimique de la synthèse de l'eau

H₂O! L'eau n'est pas une substance simple. Elle est composée de deux types d'élément. Mais plus encore, quand on écrit cette équation, on comprend bien que les proportions entre les deux gaz ne sont pas quelconques. C'est l'ensemble de ces résultats qui va faire la preuve de l'existence de l'oxygène, de son rôle incontournable dans les réactions de combustion, qui va montrer que l'eau contient ces deux éléments. Tout ceci va se dérouler en deux temps, en deux grandes expériences que fait Lavoisier avec ses collaborateurs et qui doivent marquer les esprits. Mais il serait faux de croire que Lavoisier n'a pas mûri longuement les choses.

Les premières idées de Lavoisier sur la combustion de l'air inflammable (l'hydrogène) dataient de mars 1774. À cette époque, il écrit dans son registre de laboratoire à la date du 23 mars sa déception : «j'étais persuadé que l'inflammation de l'air inflammable n'était autre chose qu'une fixation d'une portion de l'air de l'atmosphère... et que dans toute inflammation d'air il doit y avoir augmentation de poids ». Mais ce n'est pas ce qu'il observe. En avril 1775, il réalise de nouvelles expériences avec l'idée attendue cette fois que l'hydrogène en brûlant devrait donner du dioxyde de carbone. Mais là encore entre son idée et ce qu'il observe, il n'y a pas de correspondance. C'est un échec. Il ne trouve pas de dioxyde de carbone.

Arrivé à l'Arsenal en avril 1776, Lavoisier reprend ses expériences sur l'eau avec l'aide de Bucquet. Lavoisier avait décidé d'approcher la question différemment. Les deux chimistes ont chacun une hypothèse et

sont bien décidés à la vérifier par l'expérience. Bucquet parie à son tour sur la formation d'air fixe (dioxyde de carbone). Lavoisier, approchant la mise au point de sa théorie de l'oxygène, pense maintenant que l'on devrait obtenir un composé acide comme de l'acide sulfurique. Pour savoir qui a raison, ils prennent un ballon rempli d'air inflammable dans lequel on a versé de l'eau de chaux. Le ballon est retourné et l'ouverture est présentée à la flamme d'une bougie. Le liquide obtenu n'est pas acide et aucun gaz ne se dégage qui trouble l'eau de chaux. Si l'on peut affirmer que l'air inflammable ne donne pas de l'acide carbonique en brûlant, Lavoisier n'a pas les moyens de prouver qu'il s'est bien formé un acide durant la combustion.

Le temps passe. Les idées de Lavoisier mûrissent. Quatre ans plus tard, durant l'hiver 1781-1782, Lavoisier refait une nouvelle expérience. Avec Gengembre, cette fois, l'air inflammable et l'air vital (nouveau nom de l'oxygène), sont chacun disposés dans un ballon. Avec un contrôle de l'écoulement de l'un ou de l'autre, ils arrivent à faire jouer les proportions de sorte qu'ils ont l'impression de faire brûler l'air vital dans l'air inflammable et l'air inflammable dans l'air vital. Autrement dit, à réussir la combustion de l'hydrogène dans l'oxygène quelles que soient les proportions (en dehors du mélange détonnant). Pour recueillir ou stocker les gaz, Lavoisier a fait mettre au point une sorte de caisse pneumatique mais son efficacité est loin d'être satisfaisante. Cependant ces caisses vont jouer un rôle important dans la chimie des gaz de Lavoisier.

Le 24 juin 1783, à l'Arsenal, avec l'aide de Laplace, tout est enfin prêt. En présence de Charles Blagden de la Royal Society, de Vandermonde et de Le Roy de l'Académie des sciences, Lavoisier utilise ses caisses enfermant les gaz dont les robinets de débit ont été finement réglés. Au centre du dispositif un grand ballon chargé de recueillir l'eau formée. C'est là que se fait la flamme et que l'on récupère un nuage blanchâtre qui se condense rapidement en fines gouttelettes d'eau qui recouvrent les parois. L'expérience ne prend pas plus de quinze à vingt minutes. Laplace et Lavoisier entrent dans l'histoire. Ils viennent de synthétiser 19,12 grammes d'eau. Lavoisier présente ses résultats à l'Académie des sciences dès le lendemain, le mercredi 25 juin. Il affirme que c'est bien

La révolution chimique

uniquement de l'eau pure obtenue par la combinaison entière des deux gaz qu'il a obtenu, *et rien d'autre*. Comment le sait-il? L'eau récupérée est testé négativement que ce soit à l'eau de chaux, au sirop de violette qui ne verdit pas ni à la teinture de tournesol qui ne rougit pas : le liquide n'est ni acide, ni basique. Et il ne contient pas de dioxyde de carbone. Il semble donc aussi pur que de l'eau fraîchement distillée!

Il n'en faudra pas plus pour que s'enflamme une polémique quant à la nature de la priorité de cette découverte. Si les protestations de Cavendish, Watt et Blagden venant d'Angleterre durant l'année 1784 laissent Lavoisier de marbre, les informations que lui donnent Vandermonde sur une série d'expériences faites par Monge à Mézières l'intéressent beaucoup plus. Une lettre reçue à l'Académie des sciences et visée par Condorcet datant du mois d'août 1783, lettre adressée à Vandermonde, raconte les expériences de Monge. Elles commencent à peu près à la même époque que celles de Lavoisier, c'est-à-dire au mois de juin 1783. Monge possède un appareil quelque peu similaire à celui de Lavoisier mais il n'utilise pas de flamme pour lancer la combustion. Dans son ballon central, un appareil à étincelles, inspiré du pistolet de Volta, provoque des explosions successives. Le mélange de Monge contient soit de l'air et de l'hydrogène, soit de l'oxygène et de l'hydrogène et dans ce cas, il faut que les proportions soient bien choisies si l'on ne veut pas que des explosions risquent de briser le verre. Grâce à son appareil, Monge obtient durant l'été 38,131 grammes d'eau. À l'automne, refaisant ses expériences, à la suite de 372 explosions, il obtient cette fois 122,36 grammes.

Lavoisier mis au courant s'intéresse alors à utiliser une machine électrostatique semblable à celle de Monge. De plus, Meusnier de la Place qui a assisté à l'expérience du 24 juin 1783, a lui aussi des propositions d'amélioration à faire sur les caisses pneumatiques. Le 31 décembre deux nouveaux gazomètres sont livrés à l'Arsenal selon les plans de construction de Meusnier.

Au début de l'année 1784, le savant et l'ingénieur appartiennent à la même commission, celle des aérostats, chargée par le gouvernement d'étudier les ballons aérostatiques. Parmi les missions que possède Lavoisier au sein de cette commission, il cherche un moyen de produire

efficacement de l'air inflammable. Bien évidemment, il s'intéresse grandement à le faire en tentant de décomposer l'eau. L'une de ses tentatives expérimentales consiste à mélanger de la limaille de fer et de l'eau dans une cuve remplie de mercure. Au bout de plusieurs jours, un gaz inflammable se dégage et qu'il identifie comme étant de l'hydrogène. S'il veut des résultats quantitatifs, il faut attendre plusieurs mois.

Les analyses que mènent Lavoisier et Meusnier sur leur protocole les engagent, durant l'hiver 1783, à choisir entre une réaction de décomposition sous forte pression ou sous forte température et pour des questions de sécurité, ils choisissent cette deuxième option. La décomposition lente de l'eau par le fer chauffé au rouge est alors possible. Il faut pour cela préparer l'eau à faire tomber au goutte-à-goutte sur le fût d'un canon de fusil chauffé et placé dans le sable. L'eau s'y décompose lentement et parfaitement selon la réaction :

$$Fe+H_2O \rightarrow FeO+H_2$$

Équation chimique de la décomposition de l'eau par le fer chauffé au rouge

Ces expériences ont lieu au mois de mars 1784. Lavoisier reçoit ses tubes gras pour la nouvelle machine à décomposer l'eau. Fortin qui les fabrique s'occupe aussi de l'entretien. Le 22 mars a lieu la seconde expérience de décomposition de l'eau au fer rouge. Lavoisier essaie aussi tous les métaux disponibles et envisageables. Outre le fer, le cuivre, il s'intéresse à l'argent, à l'or, à l'étain ou encore à l'antimoine. Mais pour avoir accès à des métaux précieux, il se retourne vers Berthollet qui est commissaire à l'Hôtel de la Monnaie. Le 27 mars leurs essais à la Monnaie confortent les idées de Lavoisier sur le fer. Avec l'étain et l'antimoine, les mélanges explosent. Pour l'or et l'argent, il faut travailler sur des lingots, de 30 marcs pour l'or et de 45 marcs pour l'argent. Sachant qu'un marc pèse 245 grammes, cela veut dire que les essais se font sur des barres métalliques en or de 7,35 kg et en argent de 11,02 kg! Les sommes à dépenser sont extravagantes : 2700 livres pour le lingot d'argent (10476 €) et 1800 livres pour le lingot d'or (6984 €). À titre de comparaison, si l'on avait pris le cours de l'or et de l'argent de 2019,

La révolution chimique

on trouverait que le lingot utilisé pour faire ces expériences coûterait 269 818 € pour l'or et 4851 € pour le lingot d'argent. Mais il faut dire aussi que le cours de l'or s'est envolé depuis les années 1970.

Lavoisier et Meusnier placent ensuite du charbon dans leur machine avec la prévision que comme le principe du charbon est lui aussi favorable à une association avec le principe oxygène de l'eau, il devrait libérer l'hydrogène dans leur machine (10 avril 1784). Après récupération des gaz, détection de l'hydrogène et d'un autre gaz non inflammable mais qui trouble l'eau de chaux, Lavoisier et Meusnier concluent non seulement sur la validité de leur théorie mais aussi que dans cette expérience, on obtient bien ce qui se résumerait avec l'équation moderne :

$$2H_2O + C = 2H_2 + CO_2$$

Équation chimique de la décomposition de l'eau par le carbone du charbon

Après une troisième expérience sur la décomposition de l'eau au fer rouge (21 avril), qui conforte leurs résultats, Lavoisier et Meusnier observent que cette décomposition complète nécessite une dizaine d'heures pour se réaliser sur l'entièreté du canon. Lavoisier note qu'il n'est cependant pas possible de peser correctement les choses car on ne connaît pas le degré d'oxydation interne à la surface du canon. Pour résoudre ce problème, Lavoisier et Meusnier ont réalisé des expériences sur des canons en cuivre qui n'ont rien donné. L'eau ne s'y décompose pas. De fait, c'est donc *dans un canon en cuivre* que Lavoisier et Meusnier ont placé le fer en feuillets et fait passer l'eau dessus afin de s'assurer qu'il serait possible d'oxyder l'intégralité du fer et de pouvoir le peser. Le 26 avril, livré depuis l'atelier des Frères Périer aux Pompes à Feu de Chaillot, Lavoisier reçoit un tuyau de cuivre rouge pur pesant 136 livres et 8 onces, c'est-à-dire 66,81 kg! Lavoisier s'en fera livrer deux autres.

À quoi servent les tubes de cuivre? Meusnier est en train de mettre au point la machine à décomposer l'eau. D'un côté, placé dans un réservoir à robinet, de l'eau est appelée à s'écouler dans le canon de fusil chauffé par l'intermédiaire d'un feu disposé sous un bain de sable dans lequel se trouve le canon. Sous l'effet de la chaleur et au contact

du fer, l'eau qui s'écoule au goutte-à-goutte se décompose. L'oxygène est retenu par la réaction d'oxydation qu'il opère sur le fer. De l'autre côté, l'autre gaz formé, qui n'a pas réagi et que l'on souhaite récupérer passe dans un serpentin puis est stocké dans une cuve contenant du mercure sous cloche. Durant le mois d'avril, Meusnier et Nodier, le ferblantier qui travaille avec eux, règlent la mise en place du matériel, l'inclinaison du canon, le point de chauffage. Afin de rendre l'expérience plus efficace et quantitative, Meusnier suggère de travailler à plus forte température. Lavoisier et Meusnier, en présence de Berthollet, réalisent une décomposition sur un tube incandescent de fer, avec de l'eau tombant au goutte-à-goutte. Berthollet assistant à la réaction constate qu'effectivement la production se fait en plus grande quantité. De plus, c'est bien le même gaz que celui obtenu par action du fer sur l'acide sulfurique. L'expérience donne ainsi la preuve que l'eau n'est pas un corps pur simple mais qu'elle est bien composée de deux principes, le principe oxygène et le principe hydrogène.

Le 21 avril 1784, Lavoisier lit un mémoire devant l'Académie des sciences faisant de l'eau un corps composé : Mémoire où l'on prouve, par la décomposition de l'eau, que ce fluide n'est point une substance simple, et qu'il y a plusieurs moyens d'obtenir en grand l'air inflammable qui y entre comme principe constituant. Le 1^{er} mai, Lavoisier rapporte comme résultat d'expérience qu'un grain d'eau liquide a pour composition 0,8687 parties d'air vital et 0,131 parties d'air inflammable. Quant aux volumes de gaz à mélanger pour obtenir une once d'eau, il faut 1 057,44 parties d'oxygène pour 2020,07 parties d'hydrogène. Ce qui donne un rapport entre les gaz de 1,91 au lieu de 2, soit un écart de 4,5 %. Mais l'appareil ne satisfait pas Meusnier qui écrit à Lavoisier au mois d'août : « cet appareil pèche par le défaut de proportion entre le serpentin et la cheminée, et l'air ne coule pas assez rapidement le long de la flamme ».

Comment faire pour limiter les incertitudes et diminuer les sources d'erreur? Travailler en grand. À la fin de l'année 1784, Lavoisier qui était sous-directeur de l'Académie des sciences est nommé directeur. À l'Arsenal, à partir de début janvier 1785, Meusnier, Gengembre, Mégnié, Fortin, Nodier, préparent la Grande Expérience. Meusnier teste les réglages, les débits des gazomètres, le contrôle des étincelles produites