

ÉQUIVALENTS EN VOLUMES. — La loi de Gay-Lussac nous amène à considérer les *équivalents en volumes*, c'est-à-dire les volumes relatifs des gaz qui peuvent se déplacer et se remplacer dans des combinaisons analogues. Le volume occupé par 8 gr. d'oxygène est 5<sup>th</sup>,59. C'est aussi le volume occupé par 16 gr. de soufre et par 31 gr. de phosphore. C'est ce volume que l'on prend comme unité. Le volume occupé par 1 gr. d'hydrogène étant 11<sup>th</sup>,18, correspondra à 2 volumes. C'est également le volume occupé par 14 gr. d'azote et par 35<sup>gr</sup>,5 de chlore. D'après cela l'équivalent en volume du chlore, du brome ou de l'iode sera 2 vol., tandis que celui de l'oxygène et du soufre sera 1 vol., parce que ce sont les volumes de ces corps qui peuvent se déplacer et se remplacer vis-à-vis d'un même volume (2 vol.) d'hydrogène.

	Équiv. en poids.	Équiv. en vol.	Équiv. en poids.	Équiv. en vol.
Hydrogène. . . . .	1	2	Oxygène. . . . .	8
Azote. . . . .	14	2	Soufre. . . . .	16
Chlore. . . . .	35,5	2	Phosphore. . . . .	31

**33. Poids atomiques.** — Les nombres qui représentent les équivalents des corps, c'est-à-dire les proportions suivant lesquelles ces corps se déplacent et se remplacent dans les combinaisons, sont simplement l'expression de faits d'expérience. Ils sont, par cela même, indépendants de toute hypothèse sur la constitution intime des corps composés.

Dans l'hypothèse où la combinaison résulte de la juxtaposition des atomes des corps, on admet avec Avogadro (1811) et avec Ampère (1814), que les *gaz simples*, se dilatant et se comprimant à peu près de la même manière, *contiennent le même nombre d'atomes sous le même volume*, dans les mêmes conditions de température et de pression, et que, par suite, *les poids de volumes égaux de ces gaz représentent les poids relatifs des atomes*. Le rapport des poids de volumes égaux de gaz n'est autre chose que celui de leurs densités, de sorte que, si l'on prend pour poids atomique de l'hydrogène le nombre 1, le poids atomique de l'azote, qui, à égalité de volume, pèse 14 fois plus que l'hydrogène, sera 14; celui de l'oxygène, qui, à égalité de volume, pèse 16 fois plus que l'hydrogène, sera 16; celui du soufre sera 32, etc.

Dans la pratique, cela revient à ce qui suit : pour les gaz dont l'équivalent en volume est égal à celui de l'hydrogène, le *poids atomique* est égal à l'*équivalent en poids*. Pour les gaz dont l'équivalent en volume est moitié de celui de l'hydrogène, le *poids atomique* est égal au double de l'*équivalent en poids*, excepté pour quelques corps, comme le phosphore et l'arsenic.

Les poids atomiques étant les poids de volumes égaux des gaz, la loi de Gay-Lussac sur les volumes, qui sert de base à la théorie atomique, se trouve nécessairement représentée d'une manière explicite dans les formules en poids. Ainsi, l'eau résultant de la combinaison de 2 atomes d'hydrogène avec 1 atome d'oxygène a pour formule H<sup>2</sup>O (H = 1, O = 16).

## NOMENCLATURE

**34. Nomenclature de Lavoisier.** — La nomenclature est l'ensemble des règles adoptées pour nommer les corps.

De tous temps les chimistes ont senti le besoin de désigner par des noms semblables les corps qui leur paraissent avoir de grandes analogies physiques ou chimiques; c'est ainsi qu'ils appelaient *vitriol vert*, *vitriol bleu*, *vitriol blanc*, les composés analogues que l'acide sulfurique forme avec les oxydes de *fer*, de *cuivre* ou de *zinc*; mais jusque vers la fin du siècle dernier aucune règle précise n'avait présidé à ces dénominations. C'est à Guyton de Morveau qu'est due l'idée de la classification actuelle; elle a été établie en 1787 par Lavoisier avec le concours de Guyton de Morveau, Fourcroy et Berthollet. Cette nomenclature n'a pas seulement pour effet de désigner par des noms semblables les corps qui jouissent de propriétés analogues: elle a de plus l'avantage d'indiquer dans le nom du composé la nature des éléments qui y entrent.

### NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

Les corps simples ont en général conservé les noms par lesquels ils étaient primitivement désignés; d'autres ont, au moment de leur découverte, tiré leur nom d'un de leurs composés plus anciennement connu: comme le potassium, extrait de la potasse. Pour certains corps, on a voulu indiquer, dans le nom, une propriété regardée comme caractéristique; tels sont: l'oxygène (ὀξύς, acide; γενναίω, j'engendre), l'azote (α privatif; ζῆν, vie), le brome (βρομῶς, mauvaise odeur), etc. Ce dernier procédé a des inconvénients: ainsi, l'oxygène n'est pas le seul corps qui engendre des acides; il n'y a pas que l'azote qui soit irrespirable, ni que le brome qui ait une odeur désagréable. On évite toute difficulté en donnant aux nouveaux corps des noms insignifiants, mais faciles à distinguer de ceux des autres substances déjà connues.

**35 Métalloïdes. Métaux.** — Les corps simples, au nombre de 64, sont divisés en deux groupes: les *métalloïdes*, au nombre de 15, et les *métaux*, au nombre de 49.

Au point de vue physique, les *métaux* sont caractérisés par un éclat particulier appelé *éclat métallique*; leur caractère chimique essentiel consiste en ce qu'ils forment avec l'oxygène au moins un oxyde basique.

Les *métalloïdes* sont en général dénués de cet éclat; ils conduisent mal la chaleur et l'électricité; enfin ils ne forment jamais de base en se combinant avec l'oxygène; tous leurs composés oxygénés sont ou des acides ou des corps neutres.

Dans le tableau ci-joint, nous rapprochons les corps qui présentent des propriétés chimiques analogues, et, à la suite du nom de chaque corps, nous plaçons le symbole abrégé par lequel on le désigne et les nombres qui représentent leur équivalent et leur poids atomique rapportés à 1 d'hydrogène.



MÉTALLOIDES					
	Équivalent.	Poids atom.		Équivalent.	Poids atom.
Oxygène . . .	O 8	θ 16	Azote . . .	Az 14	Az 14
Soufre . . .	S 16	S 32	Phosphore.	Ph 31	Ph 31
Sélénium . .	Se 39,75	Se 79,5	Arsenic . .	As 75	As 75
Tellure . . .	Te 64,5	Te 129			
			Carbone . .	C 6	€ 12
Fluor . . .	Fl 19	Fl 19	Silicium . .	Si 14	Si 28
Chlore . . .	Cl 35,5	Cl 55,5	Bore . . .	Bo 11	Bo 11
Brome . . .	Br 80	Cl 80			
Iode . . .	Io 127	Io 127	Hydrogène.	H 1	H 1
MÉTAUX.					
Potassium . .	K 39	K 39	Zinc . . .	Zn 35	Zn 66
Sodium . . .	Na 23	Na 23	Gallium . .	Ga 55	Ga 70
Lithium . . .	Li 7	Li 7	Vanadium .	Va 51,5	Va 51,5
Thallium . .	Tl 204	Tl 204	Cadmium . .	Cd 56	Cd 112
Cæsium . . .	Cs 133	Cs 133	Indium . .	In 56,7	In 115,4
Rubidium . .	Rb 85	Rb 85	Uranium . .	Ur 60	Ur 120
Calcium . . .	Ca 20	Ca 40	Tungstène.	Tu 92	Tu 184
Strontium . .	St 45,75	St 87,5	Molybdène.	Mo 48	Mo 96
Baryum . . .	Ba 68,5	Ba 137	Osmium . .	Os 99,5	Os 199
			Tantale . .	Ta 91	Ta 182
Magnésium .	Mg 12	Mg 24	Titane . . .	Ti 25	Ti 50
Manganèse .	Mn 27,5	Mn 55	Étain . . .	Sn 59	Sn 118
			Antimoine .	Sb 120	Sb 120
Aluminium .	Al 13,5	Al 27,0	Niobium . .	Nb 47	Nb 94
Glucinium .	Gl 4,55	Gl 9,1			
Zirconium .	Zi 45	Zi 90	Cuivre . . .	Cu 31,5	Cu 65
Yttrium . . .	Yt 30,85	Yt 61,7	Plomb . . .	Pb 103,5	Pb 207
Thorium . .	Th 58,5	Th 117	Bismuth . .	Bi 210	Bi 210
Cérium . . .	Ce 47,25	Ce 94,5			
Lanthane . .	La 46	La 92	Mercure . .	Hg 100	Hg 200
Didyme . . .	Di 48	Di 96	Palladium .	Pa 55,25	Pa 106,5
Erbium . . .	Er 166	Er 166	Rhodium . .	Ro 52	Ro 104
Ytterbium .	Yt 173	Yt 173	Ruthénium.	Ru 52	Ru 104
Fer . . . . .	Fe 28	Fe 56	Argent . . .	Ag 108	Ag 108
Nickel . . .	Ni 29,5	Ni 59	Platine . .	Pt 99,5	Pt 199
Cobalt . . .	Co 29,5	Co 59	Iridium . .	Ir 98,5	Ir 197
Chrome . . .	Cr 26,25	Cr 52,5	Or . . . . .	Au 98,5	Au 196,6

## NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

**36. Division des corps composés.** — Au moment où furent établis les principes de la nomenclature des corps composés, on attribua à l'oxygène une importance à part, que semblait justifier la récente découverte du rôle que joue ce corps dans les phénomènes de la respiration et de la combustion. C'est ce qui fit admettre pour les composés oxygénés une nomenclature spéciale : nous allons donc avoir

à examiner successivement les règles adoptées pour nommer les composés oxygénés, et celles qui s'appliquent aux composés ne contenant pas d'oxygène.

**37. Composés oxygénés : Acides, Oxydes basiques ou neutres, Sels.** — Certains corps, comme le soufre et le phosphore, forment, en brûlant dans l'air, des composés qui ressemblent au vinaigre par leurs propriétés chimiques. Ceux d'entre eux qui sont solubles dans l'eau ont le même goût que lui, et comme lui rougissent la teinture bleue de tournesol; les composés qui jouissent de ces propriétés se nomment des *oxydes acides*, ou, par abréviation, des *oxacides*, ou simplement des *acides*. C'est ainsi que, si l'on enflamme un morceau de phosphore sur une petite coupelle (fig. 24) placée au milieu d'une assiette, et qu'on recouvre le tout d'une cloche, on verra se former une espèce de neige blanche qui se déposera sur les parois de la cloche et sur l'assiette. Cette neige n'est autre chose que l'acide phosphorique; dissoute dans l'eau, elle a une réaction acide très énergique.

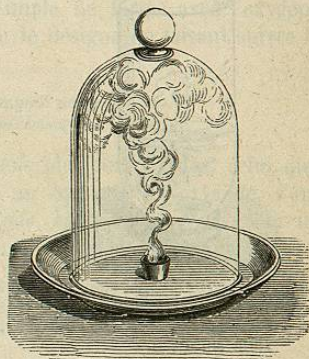


Fig. 24. — Production de l'acide phosphorique par la combustion du phosphore dans l'air.

On appelle *bases* ou *oxydes basiques* des corps qui neutralisent les propriétés des acides; quand ils sont solubles, ils ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide. La potasse est un exemple d'une base énergique; nous pouvons la produire en faisant réagir (fig. 25) du potassium sur l'eau. Il se dégage de l'hydrogène qui s'enflamme par suite de la chaleur dégagée dans la combinaison du potassium avec l'oxygène; la potasse produite se dissout dans l'eau, qui acquiert ainsi la propriété de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie.

On nomme *oxydes neutres* les composés binaires oxygénés qui ne présentent ni les propriétés des acides ni celles des bases.

Un *sel* est le produit que l'on obtient quand, dans la dissolution d'un acide, comme l'acide sulfurique, par exemple, on verse peu à peu (fig. 26) une dissolution de potasse, jusqu'à ce que la liqueur n'agisse plus sur le papier rouge ni sur le papier bleu de tournesol; cette liqueur abandonne, par évaporation, une matière solide qui ne rappelle ni l'acide sulfurique ni la potasse; ses propriétés sont différentes de celles de ces deux corps<sup>1</sup>.

1. Dans les sels, le composé binaire *acide* joue toujours le rôle de corps électro-négatif par rapport au composé binaire *basique*, qui joue le rôle de corps électro-positif.



**38. Acides.** — Lorsqu'un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul composé acide, on désigne le composé en faisant suivre le nom du corps simple de la terminaison *ique* : ainsi l'acide appelé *acide carbonique* résulte de la combinaison du charbon et de l'oxygène.

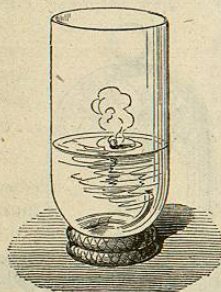


Fig. 25. — Formation de la potasse par l'action du potassium sur l'eau.

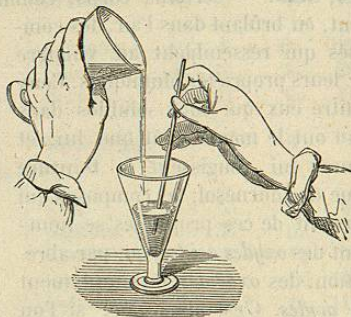


Fig. 26. — Formation d'un sel par la combinaison de l'acide sulfurique et de la potasse.

Si le même corps simple, comme le phosphore, forme avec l'oxygène deux acides, on conserve la terminaison *ique* pour celui des deux qui contient le plus d'oxygène; l'autre prend la terminaison *eux*.

Ex. : Acide phosphorique,  
Acide phosphoreux.

Lavoisier croyait, avec les chimistes de son époque, qu'un corps ne pouvait former plus de deux composés acides; les règles que nous venons d'énoncer devaient donc suffire; mais on reconnut plus tard qu'un même corps forme avec l'oxygène trois, quatre ou même cinq acides; alors, pour altérer le moins possible la nomenclature admise, on eut recours à quelques conventions additionnelles.

Lorsqu'on trouve un acide moins oxygéné que l'acide en *eux*, on indique sa place dans la série en faisant précéder le nom de l'acide en *eux* du préfixe *hypo* (sous).

Ex. : Acide hyposulfureux.

Si l'acide, tout en étant moins oxygéné que l'acide en *ique*, l'est plus que l'acide en *eux*, on marque cette double condition en conservant la terminaison *ique*, qui indique un composé plus oxygéné que l'acide en *eux*, et se servant encore du préfixe *hypo*.

Ex. : Acide hyposulfurique.

Si enfin on trouve un acide plus oxygéné que l'acide en *ique*, le préfixe *hyper* ou *per* suffit pour faire connaître son degré d'oxydation.

Ex. : Acide hyperiodique.

Le chlore fournit la série des cinq composés acides :

Acide hypochloreux.  
— chloreux.  
— hypochlorique.  
— chlorique.  
— hyperchlorique.

**39. Oxydes.** — Quand un corps simple ne forme avec l'oxygène qu'un seul oxyde neutre ou basique, on le désigne en faisant suivre le mot *oxyde* du nom du corps simple.

Ex. : Oxyde de carbone (composé neutre).  
Oxyde de zinc (composé basique).

Si le même corps forme avec l'oxygène plusieurs oxydes, celui qui, pour un équivalent de métal, contient un équivalent d'oxygène, s'appelle un *protoxyde*; on appelle *sesquioxyde*, *bioxyde*, ceux qui, pour un équivalent de métal, contiennent  $\frac{3}{2}$  ou 2 équivalents d'oxygène.

Ex. : Protoxyde de manganèse (contenant 8 gr. d'oxygène pour 27<sup>gr</sup>,5 de mang.).  
Sesquioxyde — — — 12 — — —  
Bioxyde — — — 16 — — —

Quand on rencontre un oxyde moins oxygéné que le protoxyde, on l'appelle *sous-oxyde*.

Ex. : Protoxyde de cuivre contenant 31 gr. de cuivre pour 8 gr. d'oxygène  
Sous-oxyde de cuivre — — — 62 — — — 8 — —  
Protoxyde de mercure — — — 100 gr. de mercure pour 8 — —  
Sous-oxyde de mercure — — — 200 — — — 8 — —

Beaucoup d'oxydes sont communément désignés par les noms sous lesquels ils étaient autrefois connus; c'est ainsi que l'on dit :

Potasse au lieu de protoxyde de potassium.  
Soude — — — sodium.  
Chaux — — — calcium.

**40. Sels.** — Comme les sels résultent de la combinaison d'un acide et d'une base oxygénés, on a cherché à rappeler, dans leur nom, chacun des corps binaires qui servent à les former. Pour cela, on nomme à la suite l'un de l'autre l'acide et la base, en les séparant par la particule *de*, et en modifiant de la manière suivante la terminaison de l'acide.

Si l'acide est terminé en *ique*, on remplace cette terminaison par *ate* :

Ex. : L'acide sulfurique forme avec la potasse le sulfate de potasse.  
— hyposulfurique — l'hyposulfate —

Si l'acide est terminé en *eux*, on termine son nom par *ite* :

Ex. : L'acide sulfureux forme avec la potasse le sulfite de potasse.  
— hyposulfureux — l'hyposulfite —

On comprend facilement, d'après cela, que *sulfate de protoxyde de fer* désigne le sel résultant de la combinaison de l'acide *sulfurique* et du



*protoxyde de fer*, et que *sulfate de sesquioxyde de fer* désigne la combinaison de ce même acide avec le *sesquioxyde de fer*.

**HYDRATES.** — L'eau joue quelquefois le rôle d'acide vis-à-vis des bases énergiques; on donne aux composés ainsi formés le nom d'*hydrates*; l'hydrate de potasse est donc le produit de la combinaison de l'eau avec l'oxyde de potassium.

**SELS ACIDES.** — Certains acides se combinent en plusieurs proportions avec une même base; les sels qui en résultent peuvent, pour un équivalent de base, contenir  $\frac{3}{2}$ , 2 ou 3 équivalents d'acide; on place alors les préfixes *sesqui*, *bi* ou *tri*, devant le nom de l'acide.

Ex. : *Sesquicarbonat* de soude (contenant  $\frac{3}{2}$  équiv. d'acide pour 1 équiv. de base).  
*Bicarbonat* de soude (contenant 2 équiv. d'acide pour 1 équiv. de base).

**SELS BASIQUES.** — Si le sel contient, pour 1 équivalent d'acide, plus d'un équivalent de base :  $\frac{3}{2}$ , 2, 3 équivalents, par exemple, on emploie les mots *sesquibasique*, *bibasique*, *tribasique*.

Ex. : *Azotate bibasique* de mercure (contenant 2 équiv. de base pour 1 équiv. d'acide).  
*Azotate tribasique* de mercure (contenant 3 équiv. de base pour 1 équiv. d'acide).

**SELS DOUBLES.** — Deux sels qui contiennent un même acide avec des bases différentes se combinent quelquefois ensemble; on appelle alors *sel double* le résultat de cette combinaison.

Ex. : *Sulfate double* d'alumine et de potasse (contenant 1 équivalent de sulfate d'alumine et 1 équivalent de sulfate de potasse).

**41. Nomenclature des composés non oxygénés.** — Les métalloïdes peuvent se combiner avec des métalloïdes autres que l'oxygène ou avec des métaux. Ainsi, quand on plonge dans un flacon plein de chlore une petite coupelle (*fig. 27*) contenant un fragment de phosphore, on voit ce métalloïde s'enflammer dans le chlore et former avec lui un corps composé de deux métalloïdes. De même, nous avons vu le cuivre et le soufre s'unir avec incandescence (§ 4), donnant ainsi un corps composé d'un métalloïde et d'un métal.

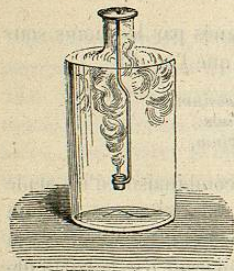


Fig. 27.— Combustion du phosphore dans le chlore.

Pour nommer les composés binaires non oxygénés, on termine par *ure* le nom du corps *électro-négatif* (5), et l'on met ensuite le nom du corps *électro-positif*. Ainsi les composés du chlore ou du soufre avec le carbone, et ceux du phosphore ou du carbone avec l'hydrogène, sont appelés :

Chlorure de carbone.		Phosphure d'hydrogène.
Sulfure de carbone.		Carbure d'hydrogène.

Quand les deux corps se combinent en plusieurs proportions, si le composé contient, pour 1 équivalent de l'élément *électro-positif*, 1, 2,

3, 4, 5 équivalents du corps *électro-négatif*, on emploie encore ici, comme pour les oxydes, les préfixes *proto*, *bi*, *tri*, *tétra*, *penta* :

<i>Protosulfure</i>	de potassium (contenant 1	éq. de soufre pour 1	éq. de potassium).
<i>Bisulfure</i>	—	—	2 —
<i>Trisulfure</i>	—	—	3 —
<i>Tétrasulfure</i>	—	—	4 —
<i>Pentasulfure</i>	—	—	5 —

Deux composés binaires qui contiennent le même élément *électro-négatif* peuvent quelquefois se combiner : comme le *chlorure de platine*, par exemple, et le *chlorure de potassium*; on désigne le composé qui en résulte par le nom de *chlorure double de platine et de potassium*.

D'après cela, le nom de *sulfure double d'arsenic et d'argent* désigne un corps formé de *sulfure d'arsenic* et de *sulfure d'argent*.

**42. Exceptions. Hydracides.** — Certaines combinaisons d'un métalloïde avec l'hydrogène jouissent de propriétés acides; on indique ce fait en terminant par *ique* un nom formé du nom du corps *électro-négatif*, suivi de celui du corps *électro-positif*. Ainsi, les combinaisons du soufre ou du chlore avec l'hydrogène s'appellent :

Acide sulfhydrique (*sulf-hydr-ique*).  
Acide chlorhydrique (*chlor-hydr-ique*).

On a l'habitude d'étendre cette règle à tous les composés binaires non oxygénés, qui jouissent de propriétés analogues à celles des acides oxygénés; ainsi la combinaison du soufre et du carbone (*sulfure de carbone*), qui joue le rôle d'acide vis-à-vis des sulfures alcalins, s'appelle :

Acide sulfocarbonique (*sulfo-carbon-ique*).

C'est revenir à la règle des acides oxygénés, où l'on sous-entend, en réalité, devant chaque nom le mot *oxy*.

Acide sulfurique est l'abrégé d'acide *oxy-sulfur-ique*.  
Acide carbonique est l'abrégé d'acide *oxy-carbon-ique*.

**43. Alliages.** — Les combinaisons des métaux entre eux ont reçu le nom d'*alliages*. On les désigne en mettant à la suite du mot *alliage* le nom des deux métaux qui y entrent :

Alliage de *cuivre* et d'*argent*.  
Alliage de *plomb* et d'*étain*.

Lorsque le mercure est l'un des deux métaux, l'*alliage* prend le nom d'*amalgame* :

*Amalgame* d'*or* (composé de mercure et d'*or*).  
*Amalgame* d'*argent* (composé de mercure et d'*argent*).

Un grand nombre d'*alliages* conservent, dans l'usage ordinaire, les noms qu'ils avaient avant l'introduction de la nomenclature.

Ainsi, l'*alliage* de cuivre et de zinc est connu sous le nom de *laiton*; l'*alliage* de cuivre et d'*étain* est connu sous le nom de *bronze*.



## NOTATIONS SYMBOLIQUES

Berzelius a complété la nomenclature de Lavoisier en donnant le moyen de représenter par des symboles les corps simples ou composés. et les réactions auxquelles ils donnent naissance.

**44. Corps simples.** — Les corps simples se représentent d'ordinaire par la première lettre de leur nom, ou par cette première lettre suivie d'une seconde, dans le cas où il y a plusieurs corps commençant par la même lettre :

O représente l'oxygène.	C représente le carbone.
H — l'hydrogène.	Ca — le calcium.
S — le soufre.	Cd — le cadmium.

Ces symboles représentent en même temps un poids déterminé (l'équivalent) du corps. Ainsi :

O représente 8 gr. d'oxygène.	S représente 16 gr. de soufre.
H — 1 gr. d'hydrogène.	C — 6 gr. de carbone.

**45. Corps composés binaires.** — On représente les composés binaires en réunissant, l'un à côté de l'autre, les symboles de leurs éléments. On est convenu d'écrire le corps *électro-positif*<sup>1</sup> le premier.

L'eau	est représentée par HO.
Le sulfure de plomb	— par PbS.

Ces symboles représentent à la fois la composition du corps et son équivalent. Ainsi HO indique que l'eau est formée d'hydrogène et d'oxygène unis dans les proportions de 1 gr. d'hydrogène pour 8 gr. d'oxygène; cette formule représente aussi 9 gr. d'eau, si l'on convient que H représente 1 gr. De même le symbole PbS indique que ce corps est formé de soufre et de plomb, unis dans les proportions de 16 gr. de soufre pour 105<sup>gr</sup>,5 de plomb; il représente 119<sup>gr</sup>,5 de sulfure de plomb.

Si le composé contient plusieurs équivalents de l'un des corps simples, on place en haut et à droite du symbole de ce dernier, un chiffre qui indique ce nombre d'équivalents :

AzO	composé de 1 équiv. d'oxygène pour 1 équiv. d'azote.
AzO <sup>2</sup>	— 2 — — 1 —
AzO <sup>3</sup>	— 3 — — 1 —
AzO <sup>4</sup>	— 4 — — 1 —
AzO <sup>5</sup>	— 5 — — 1 —
AzO <sup>6</sup>	— 6 — — 1 —

On comprend, d'après cela, que le symbole Fe<sup>2</sup>O<sup>5</sup> représente le sesquioxyde de fer, composé de 2 équiv. de fer pour 5 équiv. d'oxygène.

**46. Sels.** — Pour représenter un sel dans lequel, ainsi que nous l'avons dit, sont entrés une base et un acide, on écrit d'abord le symbole de la base (composé électro-positif), puis le symbole de l'acide (composé électro-négatif), en séparant ces deux corps par une virgule. Le

1. Dans la nomenclature parlée nous avons vu qu'on commence, au contraire, toujours par le corps électro-négatif.

symbole indique dans quel rapport se trouvent les poids des éléments; il représente également le poids équivalent du composé.

NaO,CO<sup>2</sup> représente 55 gr. de carbonate de soude (22 gr. d'acide unis à 31 gr. de base).  
2NaO,5CO<sup>2</sup> — 128 gr. de sesquicarbonate de soude (66 gr. d'acide unis à 62 gr. de base).  
NaO,2CO<sup>2</sup> — 75 gr. de bicarbonate de soude (44 gr. d'acide unis à 31 gr. de base)

Ces notations permettent de représenter d'une manière très simple les réactions chimiques. Ainsi la formule : Ph + 5O = PhO<sup>5</sup> indique que, si l'on fait réagir, dans des conditions convenables, le phosphore sur l'oxygène, ces deux corps s'uniront dans des proportions telles que pour 1 éq. ou 31 gr. de phosphore il y ait 5 éq., c'est-à-dire 40 gr. d'oxygène, et il se sera formé 1 éq. ou 71 gr. d'acide phosphorique.

PRINCIPES DE THERMOCHIMIE<sup>1</sup>.

**47. Historique** — Une révolution générale s'est produite depuis quarante ans par suite de la nouvelle conception à laquelle on a été conduit sur la nature de la chaleur : au lieu d'envisager celle-ci comme résidant dans un fluide matériel, plus ou moins étroitement uni aux corps pondérables, tous les physiciens s'accordent aujourd'hui à regarder la chaleur comme un mode de mouvement. La notion de phénomène a ainsi remplacé la notion de substance attribuée naguère à la chaleur et exprimée par le mot *calorique*. Cette conception nouvelle a été démontrée vraie par Mayer, Colding et Joule, vers 1842, et établie d'une manière plus complète par Helmholtz, Clausius, Rankine et W. Thomson. Les travaux de ces savants ont prouvé d'une manière irréfutable l'*équivalence mécanique* de la chaleur, c'est-à-dire la proportionnalité entre la quantité de chaleur disparue dans les machines et la quantité de travail mécanique développée simultanément.

Réciproquement, s'il y a dépense de travail dans un système, sans que cette dépense s'explique par un phénomène du même ordre, et corrélatif, dans un autre système, on observe le dégagement d'une quantité de chaleur proportionnelle à cette dépense de travail. Ce principe d'équivalence étant démontré par des expériences directes lorsqu'il s'agit du travail extérieur et visible des machines, on a été conduit à l'appliquer aux travaux moléculaires qui s'accomplissent dans les phénomènes chimiques, travaux accomplis dans un ordre de mouvement et de particules matérielles que l'on ne peut ni voir ni mesurer directement. L'ensemble des phénomènes physiques et chimiques permet d'envisager les corps comme formés de particules extrêmement petites, séparées les unes des autres, et exerçant les unes sur les autres des actions mutuelles. Ces particules sont animées de différents mouvements. Dans les gaz, par exemple, elles sont susceptibles de trois espèces de mouvements, savoir : des mouvements de translation qui les entraînent en ligne droite jusqu'à ce qu'elles rencontrent une paroi ou bien une autre particule; des mouvements de rotation qui se développent sous l'influence des chocs; enfin des mouvements de vibration produits, soit par les chocs, soit par l'action de la chaleur.

On admet qu'au moment de la combinaison chimique, il y a précipitation

1. Les notions de thermochimie sont extraites presque textuellement de l'*Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* de M. Berthelot.



des molécules les unes sur les autres avec une grande vitesse : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, par exemple du marteau sur une enclume. Les causes de ce dégagement de chaleur se comprennent aisément si l'on remarque que les divers mouvements dont sont primitivement animées les molécules (mouvements de translation, mouvements de rotation, mouvements de vibration), sont d'ordinaire partiellement détruits ou transformés dans la formation du nouveau composé. Les distances des molécules et, par suite, leurs actions réciproques, sont changées; les liaisons primitives sont, pour la plupart, anéanties ou remplacées par des liaisons nouvelles, et les travaux effectués pendant ces différents changements se traduisent, de même que ceux qui ont lieu pendant le choc, par des dégagements de chaleur.

Ces mouvements insensibles développés pendant les actions chimiques ne pouvant être ni décrits ni mesurés directement, comme ceux des machines proprement dites, l'application aux phénomènes chimiques de l'équivalent mécanique de la chaleur ne pouvait être décidée que par voie indirecte, c'est-à-dire par la conformité constante des expériences avec les résultats prévus par la théorie. Cette conformité ayant été établie par d'innombrables exemples, il en résulte qu'il y a entre les travaux accomplis dans les réactions chimiques et la chaleur dégagée ou absorbée, la même proportionnalité que dans les machines, de sorte que l'adage « rien ne se perd, rien ne se crée » s'applique tout aussi bien aux travaux thermiques accomplis dans les réactions chimiques qu'aux quantités de matières qui entrent dans ces réactions.

Les changements de propriétés, les modifications physiques ou chimiques que nous constatons dans les corps étant les symptômes apparents de la transformation de la chaleur en travail moléculaire ou du travail moléculaire en chaleur, il en résulte que, dans toute action chimique, il y a lieu de se préoccuper non seulement de *déterminer les quantités pondérales de matières mises en contact et de les suivre dans leurs transformations diverses*, mais aussi de *rechercher les travaux effectués pendant ces transformations et qui se traduisent par des dégagements ou des absorptions de chaleur*.

Le calorimètre imaginé par Lavoisier et Laplace prend ainsi, pour l'évaluation des travaux moléculaires, la même importance que la balance pour l'évaluation des quantités de matières réagissantes. Cet instrument, qui avait déjà donné des nombres utiles, entre les mains de Dulong (1845), de Hess (1842), de Graham (1845), d'Andrews (1845-1852), de Favre et Silbermann (1848-1853), a fourni, principalement depuis une vingtaine d'années, des résultats d'ensemble grâce aux recherches de M. Thomson de Copenhague, grâce surtout aux remarquables travaux de M. Berthelot.

**48. Principes de thermochimie.** — L'étude des phénomènes thermiques qui se produisent dans les actions chimiques, a conduit à formuler les trois principes suivants :

1° PRINCIPE DU TRAVAIL MOLÉCULAIRE. — *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques (combinaisons ou décompositions) et physiques (changements d'état physique ou de condensation) accomplis dans cette réaction.*

Ainsi : 1 gr. d'hydrogène et 55<sup>gr</sup>,5 de chlore, en se combinant pour

former 56<sup>gr</sup>,5 de gaz acide chlorhydrique, sans changement de volume, dégagent 22 Calories<sup>1</sup>. La *chaleur combinaison* du gaz acide chlorhydrique est donc 22 Calories.

1 gr. d'hydrogène, en se combinant avec 8 gr. d'oxygène pour former 9 gr. d'eau *en vapeur*, sans changement de pression, dégage une quantité de chaleur, 29<sup>c</sup>, qui représente non seulement la chaleur correspondant au travail chimique opéré à volume constant, mais aussi celle qui correspond au travail physique effectué dans la condensation de 5 vol. des gaz composants en 2 vol. du gaz composé (28).

1 gr. d'hydrogène, en se combinant avec 8 gr. d'oxygène pour former 9 gr. d'eau *liquide*, dégage une quantité de chaleur, 54<sup>c</sup>,5, qui comprend à la fois la chaleur correspondant au travail chimique proprement dit, opéré à volume constant, et celle qui correspond aux travaux physiques : contraction de 5 vol. des gaz composants en 2 vol. du gaz composé (vapeur d'eau), et passage de la vapeur d'eau de l'état gazeux à l'état liquide.

**AFFINITÉ.** — La chaleur de combinaison doit être rapportée à l'état gazeux ou à l'état solide, c'est-à-dire soit à la combinaison des gaz parfaits, opérée à volumes constants, soit à la combinaison des composants solides donnant des composés solides. Cette chaleur de combinaison mesure ce que l'on appelle *l'affinité* des corps les uns pour les autres.

L'affinité est la résultante des actions qui tiennent unis les éléments des corps composés. *Le travail de l'affinité a pour mesure la quantité de chaleur dégagée par les transformations chimiques accomplies dans l'acte de la combinaison.* Cette chaleur dégagée dans une réaction ( $H + Cl = HCl$  : + 22<sup>c</sup>) est précisément équivalente à la somme des travaux qu'il faudrait accomplir en sens inverse pour rétablir les composés dans leur état primitif.

2° PRINCIPE DE L'ÉQUIVALENCE CALORIFIQUE DES TRANSFORMATIONS CHIMIQUES. — *Si un système de corps simples ou composés, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état (sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système), la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements, dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système; elle est la même, quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.*

Ainsi l'on peut déterminer la transformation du carbone et de l'oxygène en acide carbonique par deux voies différentes :

1° En opérant directement : 12 gr. de carbone (diamant) en se combinant avec 52 gr. d'oxygène pour former 44 gr. d'acide carbonique, ( $C^2 + O^4 = C^2O^4$ ) dégagent 94<sup>c</sup>.

1. La petite *calorie* ou unité de chaleur est la quantité de chaleur nécessaire pour échauffer 1 gramme d'eau de la température de 0° à la température de 1°, la grande *Calorie*, que nous emploierons constamment, est mille fois plus grande.



2° En combinant d'abord les 12 gr. de carbone (diamant) avec 16 gr. d'oxygène pour former 28 gr. d'oxyde de carbone ( $C^2 + O^2 = C^2O^2$ ), ce qui dégage 25<sup>c</sup>,8, puis en combinant ces 28 gr. d'oxyde de carbone avec 16 gr. d'oxygène pour former 44 gr. d'acide carbonique ( $C^2O^2 + O^2 = C^2O^4$ ), ce qui dégage 68<sup>c</sup>,2 — La somme 68,2 + 25,8 = 94<sup>c</sup>.

3° PRINCIPE DU TRAVAIL MAXIMUM. *Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (chaleur, électricité, lumière) tend vers la production du corps, ou du système de corps, qui dégage le plus de chaleur.*

Ce principe, que M. Berthelot a conclu de l'étude calorimétrique des phénomènes de combinaison et de décomposition, permettrait, si les déterminations fondamentales étaient assez nombreuses, de prévoir les réactions qui devront s'effectuer dans des conditions bien définies et en tenant compte de la dissociation. On déduit de ce principe, que :

*Toute réaction chimique susceptible d'être accomplie sans le concours d'un travail préliminaire, et en dehors de l'intervention d'une énergie étrangère, se produit nécessairement si elle dégage de la chaleur.*

Nous pouvons le montrer par quelques exemples :

1° Les déplacements du chlore, du brome, de l'iode, du soufre et de l'oxygène, les uns par les autres, peuvent se prévoir par les résultats inscrits dans le tableau suivant :

H + Cl gaz = HCl gaz dégage	22 <sup>c</sup> ,0	H + Cl gaz = HCl dissous dégage	59 <sup>c</sup> ,5
H + Br gaz = HBr gaz —	15,5	H + Br gaz = HBr — —	55,5
H + I gaz = HI gaz —	-0,8	H + I gaz = HI — —	18,6
H + S gaz = HS gaz —	2,5	H + S gaz = HS — —	4,6
H + O gaz = HO gaz —	29,5	H + O gaz = HO liquide —	54,5

Le chlore, dégageant plus de chaleur que le brome et l'iode, en se combinant avec l'hydrogène, déplacera ces deux éléments dans les hydracides gazeux ou dissous. Par une raison semblable, le brome déplacera l'iode dans l'acide iodhydrique gazeux ou dissous.

Ces nombres permettent également de prévoir que le chlore et le brome déplacent le soufre dans l'acide sulfhydrique gazeux ou dissous. Quant à l'iode, il déplace le soufre dans l'acide sulfhydrique dissous (préparation de l'acide iodhydrique), mais le soufre le déplace dans l'acide iodhydrique gazeux.

2° L'action des hydracides sur les sels formés par les éléments halogènes est, en général, inverse de celles des éléments eux-mêmes. Ainsi l'acide iodhydrique déplace l'acide chlorhydrique des chlorures métalliques et l'acide bromhydrique des bromures ; l'acide bromhydrique déplace aussi l'acide chlorhydrique dans les chlorures.

HI + AgCl = HCl + AgI dégage	15 <sup>c</sup> ,5
HI + AgBr = HBr + AgI —	6,5
HBr + AgCl = HCl + AgBr —	7,0

Ces déplacements sont l'une des conséquences les plus frappantes des principes de la thermochimie. (M. Berthelot.)

## MÉTALLOIDES

### CHAPITRE PREMIER

OXYGÈNE. — AZOTE. — AIR.

#### OXYGÈNE

Equivalent O = 8. — 1 vol.

Poids atomique O = 16.

**49. Historique.** — L'oxygène a été découvert, en 1772-1774, par Priestley en Angleterre, et en 1774 par Scheele en Suède. A partir de 1776, Lavoisier, dans une série de mémoires qui servent encore aujourd'hui de base à la chimie, fit connaître ses propriétés principales et le rôle essentiel qu'il joue dans la respiration et dans la combustion. Comme, en se combinant avec beaucoup de corps, tels que le charbon, le soufre et le phosphore, il donne naissance à des acides, Lavoisier lui a donné le nom d'oxygène (ὄξυς, acide; γεννάω, j'engendre). Mais on connaît aujourd'hui des acides (42) qui ne contiennent pas d'oxygène.

**50. État naturel.** — L'oxygène est de tous les corps le plus répandu dans la nature. Il existe à l'état de mélange avec l'azote dans l'air, dont il forme le cinquième environ. A l'état de combinaison, c'est un des éléments de l'eau, de beaucoup de minéraux, et de la plupart des substances végétales ou animales.

**51. Préparation.** — On peut extraire l'oxygène de l'eau par la pile (4), mais ce procédé est trop coûteux ; on peut l'extraire de l'air par divers procédés, comme nous le verrons (60), mais ordinairement on le retire de composés que l'on trouve dans la nature ou que l'industrie prépare, tels que le bioxyde de manganèse ou le chlorate de potasse, par l'un des procédés suivants :

1° CALCINATION DU BIOXYDE DE MANGANÈSE. — On introduit 200 gr. de bioxyde de manganèse réduit en poudre dans une cornue de grès d'une capacité de 250 centimètres cubes environ, qu'on place dans un fourneau à réverbère (fig. 28) ; le col de la cornue est fermé à l'aide d'un bouchon de liège que traverse un tube recourbé (tube abducteur) destiné à amener le gaz dans une éprouvette placée sur la planchette d'une cuve à eau, ou sur un têt à gaz (fig. 29) au fond d'une terrine pleine