

HISTOIRE DES SCIENCES

DU PHLOGISTIQUE DE STAHL AU PRINCIPE OXYGÈNE DE LAVOISIER

- Activité avec exploitation de vidéos.
- Illustration du débat historique sur la théorie du phlogistique.
- Discussion de la démarche scientifique autour d'expériences historiques.
- Introduction à l'oxydo-réduction.

Prérequis / repères de progressivité

L'activité peut être mise en œuvre en classe de seconde ou de première. Les vidéos et les tableaux restent identiques. Par contre, l'interprétation des expériences est plus ou moins approfondie.

Références aux programmes

Dès qu'elle est possible, une mise en perspective des savoirs avec l'histoire des sciences et l'actualité scientifique est fortement recommandée.

Référence au programme de seconde générale et technologique

Notions et contenus

- Identification d'espèces chimiques dans un échantillon de matière par des mesures physiques ou des tests chimiques.
- Modélisation macroscopique d'une transformation par une réaction chimique.
- Écriture symbolique d'une réaction chimique.
- Notion d'espèce spectatrice
- Stœchiométrie, réactif limitant.
- Transformations chimiques endothermiques et exothermiques.

Capacités exigibles – Activités expérimentales support de la formation

- Identifier, à partir de valeurs de référence, une espèce chimique par ses températures de changement d'état, sa masse volumique ou par des tests chimiques.
- Citer des tests chimiques courants de présence d'eau, de dihydrogène, de dioxygène, de dioxyde de carbone.
- Modéliser, à partir de données expérimentales, une transformation par une réaction, établir l'équation de réaction associée et l'ajuster.
- Identifier le réactif limitant à partir des quantités de matière des réactifs et de l'équation de réaction.
- Déterminer le réactif limitant lors d'une transformation chimique totale, à partir de l'identification des espèces chimiques présentes dans l'état final.
- Modéliser, par l'écriture d'une équation de réaction, la combustion du carbone et du méthane, la corrosion d'un métal par un acide, l'action d'un acide sur le calcaire, l'action de l'acide chlorhydrique sur l'hydroxyde de sodium en solution.
- Suivre l'évolution d'une température pour déterminer le caractère endothermique ou exothermique d'une transformation chimique et étudier l'influence de la masse du réactif limitant.

Référence au programme de première générale*Notions et contenus*

- Transformation modélisée par une réaction d'oxydo-réduction : oxydant, réducteur, couple oxydant-réducteur, demi-équation électronique.

Capacités exigibles et activités expérimentales support de la formation

- À partir de données expérimentales, identifier le transfert d'électrons entre deux réactifs et le modéliser par des demi-équations électroniques et par une réaction d'oxydo-réduction.
- Établir une équation de la réaction entre un oxydant et un réducteur, les couples oxydant-réducteur étant donnés.
- Mettre en œuvre des transformations modélisées par des réactions d'oxydo-réduction.

Compétences travaillées dans le cadre de la démarche scientifique*S'approprier*

- Faire un schéma d'expérience.
- Énoncer une problématique.

Analyser

- Formuler des hypothèses.
- Procéder à des analogies.

Réaliser

- Utiliser un modèle.

Valider

- Faire preuve d'esprit critique
- Confronter un modèle à des résultats expérimentaux.
- Proposer d'éventuelles améliorations de la démarche ou du modèle.

Communiquer

- Présenter une démarche de manière argumentée, synthétique et cohérente.
- Utiliser un vocabulaire adapté.

Objectif en termes d'histoire des sciences

Exploiter les expériences historiques : les étudier, les interpréter, les améliorer.
Organiser les connaissances en luttant contre les idées reçues : détecter, dépasser les conceptions initiales.
Questionner la démarche scientifique ; questionner les modes de pensée dictés par les habitudes.
Aider la construction d'un modèle : retracer la genèse d'un concept, d'un modèle, d'une théorie ; se rappeler que l'on utilise des modèles qui doivent être validés et qui présentent des limites.

Éléments pour construire l'activité des élèves

Développement de l'activité

En introduction, on peut présenter la théorie du phlogistique et les chimistes qui seront cités lors de cette activité (voir [annexe n°0](#)).

Les vidéos des expériences étudiées sont associées à ce document. Elles peuvent être commentées par le professeur lors de leur diffusion.

Les citations en annexe peuvent faire l'objet de petits exposés préparés individuellement ou en groupe.

Les expériences sont visionnées et interprétées avec la théorie du phlogistique

Déphlogistications

Les élèves doivent remplir le [tableau n°1](#) pour les sept expériences de la vidéo [Vidéo 1 : déphlogistications \(expérience 1 à 7\)](#) publiée sur le compte dailymotion éducol. Dans cette vidéo sont présentées les combustions du bois dans l'air, de la paille de fer dans l'air, de la poudre de zinc dans l'air, du sodium dans l'air, du magnésium dans l'air, du soufre dans l'air et du carbone graphite dans l'air. Le vocabulaire du tableau doit être expliqué en amont. L'interprétation historique de ces sept premières expériences est présentée à l'aide de citations (voir [annexe n°1](#)).

Phlogistications

Les élèves doivent remplir le [tableau n°2](#) pour les trois expériences de la vidéo [Vidéo 2 : phlogistications \(expérience 8 à 10\)](#) publiée sur le compte dailymotion éducol. Dans cette vidéo sont présentées les réactions entre la chaux de plomb et le charbon, entre la chaux de fer et le charbon, et entre la chaux de cuivre et le charbon. L'interprétation historique de ces trois expériences est présentée à l'aide de citations (voir [annexe n°2](#)).

Chimie pneumatique

Les élèves doivent remplir le [tableau n°3](#) pour les quatre expériences de la vidéo [Vidéo 3 : chimie pneumatique \(expérience 11 à 14\)](#) publiée sur le compte dailymotion éducol. Dans cette vidéo sont présentées la réaction entre un acide et du calcaire et l'analyse du gaz obtenu, la combustion d'une bougie et l'analyse du gaz obtenu, la réaction entre le zinc et un acide et l'analyse du gaz obtenu et le chauffage de la chaux de mercure et l'analyse du gaz obtenu. Le vocabulaire du tableau doit aussi être expliqué en amont. L'interprétation historique de ces quatre expériences est présentée à l'aide de citations (voir [annexe n°3](#)). Ces dernières expériences permettent a priori de finaliser la théorie du phlogistique.

Quelques expériences posent question. Elles mettent en évidence des limites de la modélisation choisie.

Le professeur mène une discussion autour des expériences de la vidéo [Remise en question de la théorie du phlogistique](#) publiée sur le compte dailymotion éducol (observation de la variation de volume dans une enceinte lors de la combustion d'une bougie dans l'air, observation de la variation de volume d'une enceinte lors de la combustion de ruban de magnésium dans l'air, de la variation de la masse lors de la combustion de la paille de fer, de la variation de la masse lors de la réaction de la chaux de cuivre avec le charbon) et des citations (voir [annexe n°4](#)). L'enseignant amène les élèves à critiquer le modèle, à déterminer les limites du modèle. Le professeur accompagne le changement de vocabulaire. Les élèves doivent remplir le [tableau n°4](#).

Les expériences sont à nouveau visionnées et interprétées avec les connaissances du programme.

Oxydations

Les élèves doivent remplir le [tableau n°5](#) pour les sept expériences de la vidéo [Oxydations](#) publiée sur le compte dailymotion éducol qui reprend les expériences de la vidéo [Déphlogistications](#), illustrée par les citations de l'[annexe n°5](#). Les interprétations sont alors plus ou moins approfondies lors d'une discussion en fonction de la classe de seconde ou de première.

Réductions

Les élèves doivent remplir le [tableau n°6](#) pour les trois expériences de la vidéo [Réductions](#) publiée sur le compte dailymotion éducol qui reprend les expériences de la vidéo [Phlogistications](#), illustrée par la citation de l'[annexe n°6](#). Les interprétations sont aussi plus ou moins approfondies lors d'une discussion en fonction de la classe de seconde ou de première.

Production et identification de différents gaz

Les élèves doivent remplir le [tableau n°7](#) pour les quatre expériences de la vidéo [Identification de différents gaz](#) publiée sur le compte dailymotion éducol qui reprend les expériences de la vidéo [Phlogistications](#). Les interprétations sont une nouvelle fois plus ou moins approfondies lors d'une discussion en fonction de la classe de seconde ou de première.

L'activité doit se conclure par la mise en regard des deux modèles.

Tableau n°1

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 1 : déphlogistications (expérience 1 à 7)	1	2	3	4	5	6	7
Réactif étudié							
Observations							
Production de chaleur							
Production de lumière							
Dégagement de phlogistique							
On obtient de la matière déphlogistiquée.							
On obtient de la matière phlogistiquée.							
On obtient de la chaux métallique.							
On obtient du métal.							
On obtient un acide.							
On obtient un alcali.							
Interprétations							
Le réactif contient le phlogistique.							

Il y a déphlogistication du réactif.							
Il y a phlogistication du réactif.							
Le phlogistique se sépare du réactif.							
Le phlogistique se combine au réactif.							

Tableau n°2

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 2 : phlogistications (expérience 8 à 10)	8	9	10
Réactif étudié			
Observations			
Production de chaleur			
Production de lumière			
Dégagement de phlogistique			
On obtient de la matière déphlogistiquée.			
On obtient de la matière phlogistiquée.			
On obtient de la chaux métallique.			
On obtient du métal.			
On obtient un acide.			
On obtient un alcali.			
Interprétations			
Le réactif contient le phlogistique.			
Il y a déphlogistication du réactif.			
Il y a phlogistication du réactif.			
Le phlogistique se sépare du réactif.			
Le phlogistique se combine au réactif.			

Tableau n°3

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 3 : chimie pneumatique (expérience 11 à 14)	11	12	13	14
Caractérisations				
Trouble l'eau de chaux.				
Ravive un morceau de bois incandescent.				
Principe inflammable				
Identification				
C'est le phlogistique.				
C'est de l'air phlogistiqué.				
C'est de l'air déphlogistiqué.				
C'est de l'air fixe.				

Tableau n°4

Correspondance du vocabulaire

Théorie du Phlogistique	Oxydo-réduction
Air déphlogistiqué	
Air phlogistiqué	
Air fixe	
Phlogistique	
Chaux métallique	
Phlogistiquer	
Déphlogistiquer	

Tableau n°5

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 1 : déphlogistications (expérience 1 à 7)	1	2	3	4	5	6	7
Réactif étudié	Bois	Fe _(s)	Zn _(s)	Na _(s)	Mg _(s)	S _{8(s)}	C _(s)
Observations							
Production de chaleur							
Production de lumière							
Consommation de dioxygène O ₂							
Formation de dioxygène O ₂							
Formation de diazote N ₂							
Formation de dihydrogène H ₂							
Formation de dioxyde de carbone CO ₂							
On obtient un oxyde métallique.							
On obtient du métal.							
On obtient un acide.							
On obtient une base.							
Interprétations							
Il y a oxydation du réactif étudié.							
Il y a réduction du réactif étudié.							

Tableau n°6

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 2 : phlogistications (expérience 8 à 10)	8	9	10
Réactif étudié	Oxyde de plomb $\text{PbO}_{(s)}$	Oxyde de fer $\text{Fe}_2\text{O}_{3(s)}$	Oxyde de cuivre $\text{CuO}_{(s)}$
Observations			
Production de chaleur			
Production de lumière			
Consommation de dioxygène O_2			
Formation de dioxygène O_2			
Formation de diazote N_2			
Formation de dihydrogène H_2			
Formation de dioxyde de carbone CO_2			
On obtient un oxyde métallique.			
On obtient du métal.			
On obtient un acide.			
On obtient une base.			
Interprétations			
Il y a oxydation du réactif étudié.			
Il y a réduction du réactif étudié.			

Tableau n°7

Oui, Non, Je ne sais pas ?

Expérience de la vidéo 3 : chimie pneumatique (expérience 11 à 14)	11	12	13	14
Réactif étudié	CaCO _{3(s)}	Bougie	Zn _(s)	HgO _(s)
Observations				
Consommation de dioxygène O ₂				
Formation de dioxygène O ₂				
On récupère du diazote N ₂ .				
Formation de dihydrogène H ₂				
Formation de dioxyde de carbone CO ₂				
On obtient un ion métallique.				
On obtient du métal.				
On obtient un acide.				
On obtient une base.				

Éléments pour le professeur**Introduction : présentation de la théorie du phlogistique**

Georg Ernst Stahl s'intéresse au début du XVIII^e siècle à la combustion. Si un corps peut brûler, c'est qu'il contient un principe combustible, qu'il nomme phlogistique, « principe de feu ». Lors d'une combustion, il y a dégagement de phlogistique (déphlogistication) et on obtient de la matière déphlogistiquée.

Lorsque le bois brûle, le phlogistique s'échappe. La cendre du bois est du bois déphlogistiqué. Lorsqu'on chauffe un métal, le phlogistique s'échappe, le métal est calciné. On récupère une « chaux métallique ».

Pour obtenir le métal à partir de sa chaux, il faut le recombinaison avec le phlogistique. Le charbon contient le phlogistique (principe combustible) en grande quantité. On peut donc obtenir le métal en chauffant la chaux métallique avec du charbon.

Les chimistes du début de XVIII^e siècle acceptent la théorie de Stahl et cherchent à isoler le phlogistique. C'est le début de la chimie « pneumatique », la chimie des « airs » (comprendre les « gaz »).

Les chimistes cités par la suite figurent en [annexe n°0](#).

Les expériences sont visionnées et interprétées avec la théorie du phlogistique.

Déphlogistications

Les sept expériences de la vidéo [Déphlogistications](#) peuvent être interprétées avec la théorie du phlogistique. Les citations associées sont en [annexe n°1](#).

Remarques

- Un « alcali » est appelé « base » aujourd'hui.
- Pas de test réalisé pour savoir si on obtient un acide ou un alcali pour les expériences 1, 2, 3 et 7.
- Dans les citations en annexe, le verbe « réduire » n'a pas le sens actuel de l'oxydo-réduction, il signifie simplement « transformer ». Une « réduction » est une « transformation ».

Expérience	1	2	3	4	5	6	7
Réactif étudié	Bois	Fe	Zn	Na	Mg	S	C
Observations							
Production de chaleur	X	X	X	X	X	X	X
Production de lumière	X	X	X	X	X	X	X
Dégagement de phlogistique	X	X	X	X	X	X	X
On obtient de la matière déphlogistiquée.	X	X	X	X	X		
On obtient de la matière phlogistiquée.							
On obtient de la chaux métallique.		X	X	X	X		
On obtient du métal.							
On obtient un acide.	?	?	?			X	?
On obtient un alcali.	?	?	?	X	X		?
Interprétations							
Le réactif contient le phlogistique.	X	X	X	X	X	X	X
Il y a déphlogistication du réactif.	X	X	X	X	X	X	X
Il y a phlogistication du réactif.							
Le phlogistique se sépare du réactif.	X	X	X	X	X	X	X
Le phlogistique se combine au réactif.							

Commentaires de la vidéo [Déphlogistications](#)

Lors des expériences 1 à 7, on chauffe au départ, mais ensuite il y a dégagement de chaleur au cours de la transformation. Le bois est « réduit en cendres ». Cette expression est aussi utilisée

pour les métaux lors de leur « calcination ». On obtient de la « chaux de fer », de la « chaux de zinc », de la « chaux de sodium », de la « chaux de magnésium ». On n'obtient pas de produit dans le cas du « soufre commun » (le creuset obtenu est vide, on observe en effet la disparition du soufre lors de la combustion). Il y a eu toutefois la formation d'un acide. On n'obtient pas de produit dans le cas du « charbon », on observe en effet la disparition du morceau de fusain. Cette observation permet à l'époque de conclure que le « charbon » contient beaucoup de « phlogistique ».

Phlogistications

Les trois expériences de la vidéo [Phlogistications](#) peuvent aussi être interprétées avec la théorie du phlogistique. Les citations associées sont en [annexe n°2](#).

Remarque : pas de test réalisé pour savoir si on obtient un acide ou un alcali pour ces trois expériences.

Expérience	8	9	10
Réactif étudié	Chaux de plomb	Chaux de fer	Chaux de cuivre
Observations			
Production de chaleur			
Production de lumière			
Dégagement de phlogistique			
On obtient de la matière déphlogistiquée.			
On obtient de la matière phlogistiquée.	X	X	X
On obtient de la chaux métallique.			
On obtient du métal.	X	X	X
On obtient un acide.	?	?	?
On obtient un alcali.	?	?	?
Interprétations			
Le réactif contient le phlogistique.			
Il y a déphlogistication du réactif.			
Il y a phlogistication du réactif.	X	X	X
Le phlogistique se sépare du réactif.			
Le phlogistique se combine au réactif.	X	X	X

Commentaires de la vidéo [Phlogistications](#)

Lors des expériences 8 à 10, on chauffe longtemps, à l'aide d'un chalumeau, différents mélanges de « chaux métallique » et de « charbon ». Le « charbon » donne son « phlogistique » à la « chaux métallique » pour former le métal.

On peut discuter des propriétés des métaux : éclat métallique pour le plomb, propriétés magnétiques pour le fer. Le cuivre est simplement caractérisé par sa couleur.

Chimie pneumatique

Les quatre expériences de la vidéo [Chimie pneumatique](#) consistent en la récupération et en la caractérisation de différents « airs ». Les citations associées sont en [annexe n°3](#).

Méthode(s) de production des « airs »

Expérience n°11

- Réaction entre le calcaire et un acide
- Calcination du calcaire
- Combustion du bois, du charbon
- Respiration des animaux et de l'homme
- Fermentation de la bière ou du vin
- Présent dans certaines eaux minérales

Expérience n°12

- Chandelle dans une cloche
- Combustion du phosphore dans l'air

Expérience n°13

- Réaction entre le zinc et un acide
- Réaction entre le sodium et l'eau

Expérience n°14

- Chauffage de la chaux de mercure
- Produit par les plantes

Expérience	11	12	13	14
Caractérisations				
Trouble l'eau de chaux.	X			
Ravive un morceau de bois incandescent.				X
Principe inflammable			X	
Identification				
C'est le phlogistique.	?	?	X	
C'est de l'air phlogistiqué.		X		

C'est de l'air déphlogistiqué.				X
C'est de l'air fixe.	X			

Remarque

L'air fixe et l'air phlogistique n'ont pas la propriété de « principe de feu ». Ils ne correspondent donc pas au phlogistique. Cependant, ils sont produits lors d'une combustion (charbon pour l'air fixe, phosphore pour l'air phlogistique).

Commentaires de la vidéo [Chimie pneumatique](#)

La découverte de l'air fixe est attribuée à J. Black. Il décrit dans la citation choisie le test à l'eau de chaux qui permet de caractériser l'air fixe.

La mise en évidence de l'air phlogistique est attribuée à D. Rutherford.

C'est H. Cavendish qui isole le premier le phlogistique. Il décrit dans la citation choisie le test d'inflammabilité qui permet de caractériser le phlogistique (mettre le son sur la vidéo pour ce test).

On attribue à J. Priestley la découverte de l'air déphlogistiqué. Il décrit dans la citation choisie le test du morceau de bois incandescent.

Quelques expériences posent question. Elles mettent en évidence des limites de la modélisation choisie.

Les citations support à cette partie sont en [annexe n°4](#).

La théorie du phlogistique a à ce stade été établie, expliquée. Certaines expériences posent cependant question.

- Le volume d'air diminue lors de la combustion d'une bougie ou de la calcination d'un métal alors qu'il y a dégagement de phlogistique.
- Si on effectue une pesée lors de la calcination du fer, la masse augmente.
- Il y a une diminution de la masse de solide lors de la réaction entre une chaux et du charbon.

Certains phlogisticiens proposent des réponses ci-dessous.

- L'air se contracte car il est surchargé en phlogistique et parce que sa partie fixe précipite. (Priestley)
- Il existe un fluide élastique fixé dans les chaux métalliques. La chaux est la combinaison d'un métal avec la partie fixe d'un fluide élastique qui a perdu son phlogistique. Lors de la calcination, ce n'est pas le métal qui perd le phlogistique mais un fluide élastique présent dans l'air. Ce fluide vient ensuite se fixer au métal. (Lavoisier)
- Le charbon restitue le phlogistique au fluide élastique fixé. Cela lui restitue son élasticité, ce qui permet de lui rendre son état aériforme. (Lavoisier)

Puis Lavoisier amène de nouvelles réponses, il parle de « principe oxygène », c'est le début de l'oxydo-réduction.

- L'air commun est un mélange de deux fluides élastiques : l'air phlogistique (75 %) et l'air déphlogistique (25 %).
- Le phlogistique n'existe pas (« erreur funeste à la chimie ! »).
- La formation des acides devient le centre de la nouvelle théorie.

- L'air déphlogistiqué entre dans la composition de plusieurs acides ; c'est le « principe oxygène ».

Correspondance du vocabulaire

Théorie du Phlogistique	Oxydo-réduction
Air déphlogistiqué	Dioxygène O ₂
Air phlogistiqué	Diazote N ₂
Air fixe	Dioxyde de carbone CO ₂
Phlogistique	Dihydrogène H ₂
Chaux métallique	Oxyde métallique
Phlogistiquer	Réduire
Déphlogistiquer	Oxyder

Commentaires de la vidéo [Remise en question de la théorie du phlogistique](#)

Les citations de Priestley et de Lavoisier peuvent être lues et expliquées au cours de la diffusion de la vidéo. On peut préciser la chronologie des publications. On peut rebondir sur les tests acide/base de la vidéo [Déphlogistications](#) et faire le lien dans le cas du soufre avec le « principe oxygène ».

Lors de l'expérience n°16, le robinet est ouvert simultanément à l'introduction du ruban de magnésium en combustion.

Lors de l'expérience n°18, le chauffage au chalumeau perturbe la mesure de la masse au cours du temps. C'est pour cela que l'on compare simplement l'état initial et l'état final.

Les expériences sont à nouveau visionnées et interprétées avec les connaissances du programme.

Oxydations

Les sept expériences de la vidéo [Déphlogistications](#) peuvent être interprétées avec la théorie de l'oxydo-réduction : c'est l'objectif de la vidéo [Oxydations](#), illustrée par les citations de l'[annexe n°5](#).

Expérience	1	2	3	4	5	6	7
Réactif étudié	Bois	Fe _(s)	Zn _(s)	Na _(s)	Mg _(s)	S _{8(s)}	C _(s)
Observations							
Production de chaleur	X	X	X	X	X	X	X
Production de lumière	X	X	X	X	X	X	X
Consommation de dioxygène O ₂	X	X	X	X	X	X	X
Formation de dioxygène O ₂							
Formation de diazote N ₂							
Formation de dihydrogène H ₂							

Formation de dioxyde de carbone CO ₂	X						X
On obtient un oxyde métallique.		X	X	X	X		
On obtient du métal.							
On obtient un acide.	X	?	?			X	X
On obtient une base.		?	?	X	X		
Interprétations							
Il y a oxydation du réactif étudié.	X	X	X	X	X	X	X
Il y a réduction du réactif étudié.							

Remarques

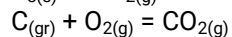
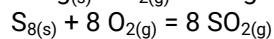
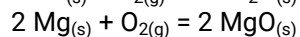
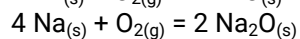
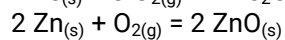
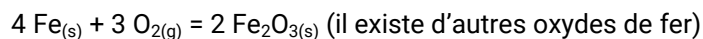
Le CO₂ est un acide (faire écrire la réaction de H₂CO₃ sur H₂O).

Pour que les combustions des expériences 2 à 7 soient plus démonstratives, il a fallu enrichir l'atmosphère de la hotte en dioxygène.

Discussion en classe de seconde générale et technologique

Lors des expériences 1 à 7, on chauffe au départ, mais ensuite il y a dégagement de chaleur au cours de la transformation. Demander aux élèves si les combustions sont exothermiques ou endothermiques.

Les élèves peuvent ajuster les équations de réactions :

**Discussion en classe de première générale**

On peut commenter aussi la combustion du bois en tant que matière organique. La combustion du bois forme de l'eau, du CO_{2(g)}. On peut éventuellement parler de combustion incomplète. On peut parler de pouvoir calorifique massique du bois et du charbon de bois.

On peut commenter le caractère réducteur des métaux.

Réductions

Les trois expériences de la vidéo [Phlogistications](#) peuvent aussi être interprétées avec la théorie de l'oxydo-réduction : c'est l'objectif de la vidéo [Réductions](#), illustrée par la citation de l'[annexe n°6](#).

Expérience	8	9	10
Réactif étudié	Oxyde de plomb PbO _(s)	Oxyde de fer Fe ₂ O _{3(s)}	Oxyde de cuivre CuO _(s)
Observations			

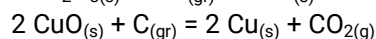
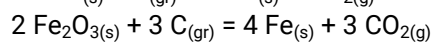
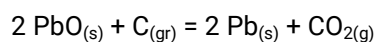
Production de chaleur			
Production de lumière			
Consommation de dioxygène O ₂			
Formation de dioxygène O ₂			
Formation de diazote N ₂			
Formation de dihydrogène H ₂			
Formation de dioxyde de carbone CO ₂	X	X	X
On obtient un oxyde métallique.			
On obtient du métal.	X	X	X
On obtient un acide.	X	X	X
On obtient une base.			
Interprétations			
Il y a oxydation du réactif étudié.			
Il y a réduction du réactif étudié.	X	X	X

Remarque : l'acide obtenu est le CO_{2(g)}.

Discussion en classe de seconde générale et technologique

Demander aux élèves si les réactions sont exothermiques ou endothermiques.

Les élèves peuvent ajuster les équations de réactions.



C'est l'occasion ici de discuter de métallurgie, de l'industrie de l'acier.

Discussion en classe de première générale

Les réactions sont ici des réactions rédox par voie sèche. Il faut éviter de faire écrire des demi-équations rédox en solution aqueuse. On peut toutefois identifier les oxydants et les réducteurs.

Production et identification de différents gaz

Les quatre expériences de la vidéo [Chimie pneumatique](#) peuvent aussi être interprétées avec les connaissances actuelles de chimie : c'est l'objectif de la vidéo [Identification de différents gaz](#).

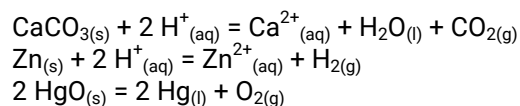
Expérience	11	12	13	14
Réactif étudié	CaCO _{3(s)}	Bougie	Zn _(s)	HgO _(s)
Observations				
Consommation de dioxygène O ₂		X		
Formation de dioxygène O ₂				X
On récupère du diazote N ₂		X		
Formation de dihydrogène H ₂			X	
Formation de dioxyde de carbone CO ₂	X			
On obtient un ion métallique.	X		X	
On obtient du métal.				X
On obtient un acide.	X			
On obtient une base.				

Remarque : l'acide obtenu est le CO_{2(g)}.

Discussion en classe de seconde générale et technologique

Revoir les tests caractéristiques du CO_{2(g)}, de H_{2(g)} et de O_{2(g)}.

Les élèves peuvent ajuster les équations de réactions.



Expérience n°12 : revenir sur la composition de l'air ; la combustion d'une bougie ou du phosphore consomme le dioxygène de l'air, il reste le diazote.

Dans le cas du phosphore, on aurait : $\text{P}_{4(s)} + 5 \text{O}_{2(g)} + 6 \text{H}_2\text{O}_{(l)} = 4 \text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$

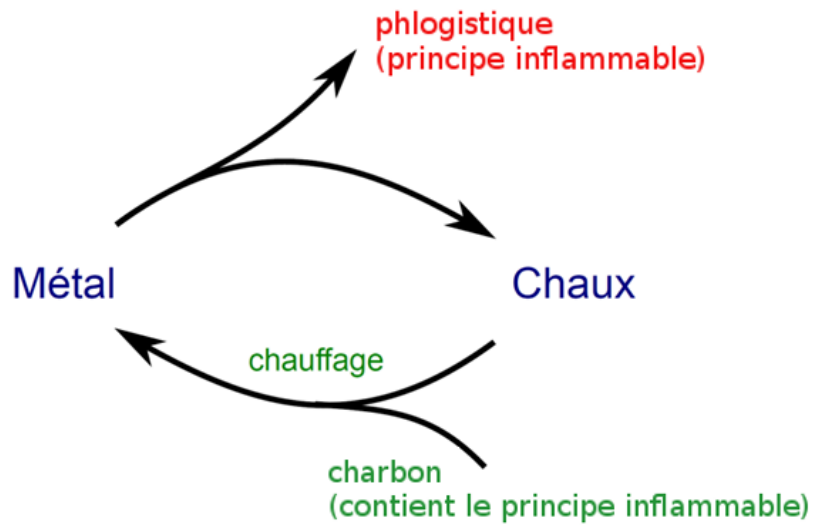
On retrouve ici le « principe oxygène ».

Discussion en classe de première générale

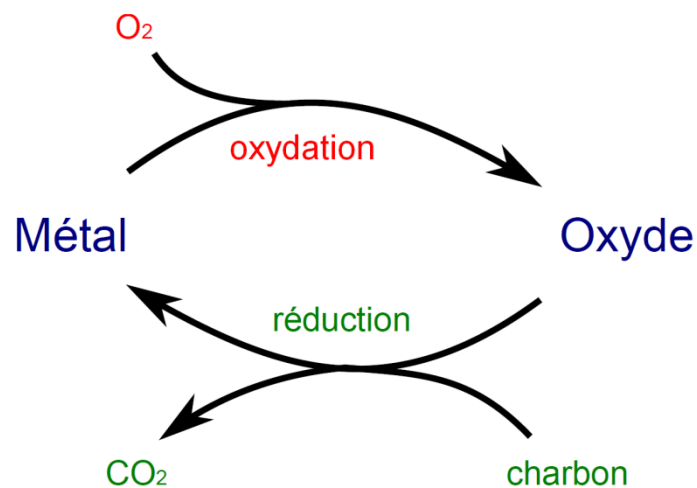
Il est possible d'établir l'équation de réaction d'oxydo-réduction à partir des demi-équations rédox pour l'expérience n°13.

Conclusion

Théorie du phlogistique pour la calcination



Théorie de l'oxydo-réduction pour la calcination



Bibliographie

- J. Baudet, *Penser la matière, une histoire des chimistes et de la chimie*, Vuibert.
- G. Borvon, *Histoire de l'oxygène, de l'alchimie à la chimie*, Vuibert.
- C. Lécaille, *L'aventure de la chimie jusqu'à Lavoisier*, Vuibert-adapt.

Annexes

Annexe n°0 : les scientifiques qui ont traité de la théorie du phlogistique

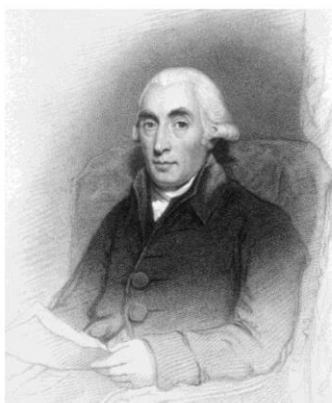
Des extraits de leurs travaux sont présentés dans les annexes suivantes.



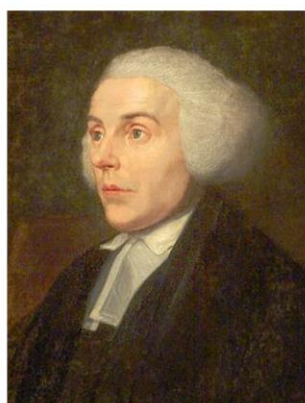
STAHL, Georg Ernst (1660-1734)



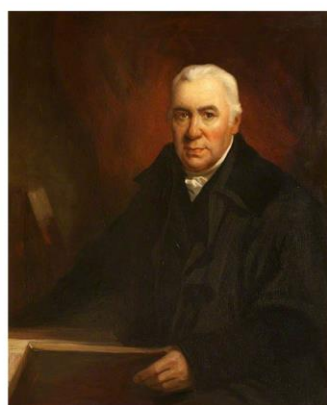
CAVENDISH, Henry (1731-1810)



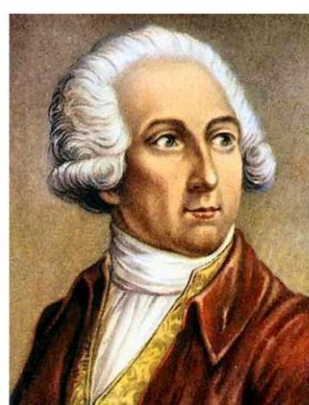
BLACK, Joseph (1728-1799)



PRIESTLEY, Joseph (1733-1804)



RUTHERFORD, Daniel (1749-1819)



LAVOISIER, Antoine-Laurent (de) (1743-1794)

Annexe n°1 : interprétation des combustions grâce au phlogistique

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, pp. 56-57.

D'après ces circonstances & ces points de vue, je crois être fondé à dire que *premièrement*, relativement au feu, ce principe sulfureux est non-seulement un être approprié au mouvement igné, & même celui qui y semble uniquement destiné ; mais encore, à parler raisonnablement, ce principe est le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables ; cependant hors de la mixtion il ne donne point de feu, il se dissipe & se volatilise en particules invisibles, ou du moins il produit simplement de la chaleur qui est un feu invisible & très-divisé.

D'un autre côté il est important d'observer que cette matière ignée par elle-même, & sans le concours de l'air & de l'eau, ne se trouve ni atténuée ni volatile ; mais lorsqu'elle a été une fois atténuée & volatilisée par le mouvement du feu, & par le contact de l'air libre, alors elle est d'une subtilité & d'une dilatation qui la rendent méconnoissable à tous les sens, au point qu'il n'y a plus moyen de la reconnoître, de la rapprocher ou de la rassembler, sur-tout si cela devoit se

faire promptement & en grande quantité. Il sera à propos de rapporter une expérience qui prouvera à quel point de division & de subtilité le mouvement du feu est capable de porter cette matière, & cette expérience fournira un vaste champ aux réflexions.

D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvoit donner à cette matière de nom plus convenable que celui de la matière ou du *principe inflammable* : en effet comme jusqu'ici on ne l'a pu trouver ni reconnoître nulle part sans qu'elle fût combinée, & que par conséquent on ne peut point en donner de définition ni lui donner une dénomination d'après quelque propriété qui lui convienne uniquement, il me semble que rien n'est plus raisonnable que de la nommer d'après les effets généraux qu'elle produit même dans ses dernières mixtions, voilà pour quoi je lui donne le nom Grec de *Phlogiston* ; phlogistique ou inflammable.

D'après ces circonstances et ces points de vue, je crois être fondé à dire que *premièrement*, relativement au feu, ce principe sulfureux est non-seulement un être approprié au mouvement igné, et même celui qui y semble uniquement destiné ; mais encore, à parler raisonnablement, ce principe est le feu corporel, la vraie matière du feu, le vrai principe de son mouvement dans toutes les combinaisons inflammables ; cependant hors de la mixtion il ne donne point de feu, il se dissipe et se volatilise en particules invisibles, ou du moins il produit simplement de la chaleur qui est un feu invisible et très divisé.

D'un autre côté il est important d'observer que cette matière ignée par elle-même, et sans le concours de l'air et de l'eau, ne se trouve ni atténuée ni volatile ; mais lorsqu'elle a été une fois atténuée et volatilisée par le mouvement du feu, et par le contact de l'air libre, alors elle est d'une subtilité et d'une dilatation qui la rendent méconnaissable à tous les sens, au point qu'il n'y a plus moyen de la reconnaître, de la rapprocher ou de la rassembler, surtout si cela devait se faire promptement et en grande quantité. Il sera à propos de rapporter une expérience qui prouvera à quel point de division et de subtilité le mouvement du feu est capable de porter cette matière, et cette expérience fournira un vaste champ aux réflexions.

D'après toutes ces circonstances réunies, j'ai jugé que l'on ne pouvait donner à cette matière de nom plus convenable que celui de la matière ou du *principe inflammable* : en effet comme jusqu'ici on ne l'a pu trouver ni reconnaître nulle part sans qu'elle fût combinée, et que par conséquent on ne peut point en donner de définition ni lui donner une dénomination d'après quelque propriété qui lui convienne uniquement, il me semble que rien n'est plus raisonnable que de la nommer d'après les effets généraux qu'elle produit même dans ses dernières mixtions, voilà pourquoi je lui donne le nom Grec de *Phlogiston*, phlogistique ou inflammable.

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, p. 101.

Il est donc inutile d'aller recourir bien-loin, puisque l'on voit clairement que ces substances métalliques contiennent visiblement quelque chose d'inflammable, que le feu en dégage & dissipe dans l'air d'une manière invisible, comme cela arrive à du charbon ou à une suie végétale.

Il est donc inutile d'aller recourir bien loin, puisque l'on voit clairement que ces substances métalliques contiennent visiblement quelque chose d'inflammable, que le feu en dégage et dissipe dans l'air d'une manière invisible, comme cela arrive à du charbon ou à une suie végétale.

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, p. 66.

On sent aussi très-aisément que cette suie étoit pourtant le vrai principe de la graisse & de l'inflammabilité. En effet, pour s'en assurer, l'on n'a qu'à prendre ce noir de fumée, ou cette suie, la presser dans un creuset que l'on couvrira, la faire rougir pour en dégager la portion d'huile inflammable qui s'y trouve; on videra ensuite le creuset, on l'allumera avec un morceau de bois enflammé; peu à peu cette suie se dissipera insensiblement, & disparaîtra sans qu'on sache ce qu'elle peut être devenue.

On sent aussi très aisément que cette suie était pourtant le vrai principe de la graisse et de l'inflammabilité. En effet, pour s'en assurer, l'on n'a qu'à prendre ce noir de fumée, ou cette suie, la presser dans un creuset que l'on couvrira, la faire rougir pour en dégager la portion d'huile inflammable qui s'y trouve; on videra ensuite le creuset, on l'allumera avec un morceau de bois enflammé; peu à peu cette suie se dissipera insensiblement, et disparaîtra sans qu'on sache ce qu'elle est devenue.

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, p. 112.

Tout ce qui vient d'être dit , démontre clairement que le principe inflammable se trouve dans toutes les substances animales & végétales , & il n'y a aucune de leurs parties , où on ne le rencontre du moins sous la forme de charbon ; cela prouve encore que ce principe se trouve dans le règne minéral , & surtout dans le Soufre commun ainsi que dans les métaux calcinables , ou qui peuvent se réduire en cendres.

Tout ce qui vient d'être dit, démontre clairement que le principe inflammable se trouve dans toutes les substances animales et végétales, et il n'y a aucune de leurs parties, où on ne le rencontre du moins sous la forme de charbon ; cela prouve encore que ce principe se trouve dans le règne minéral, et surtout dans le soufre commun ainsi que dans les métaux calcinables, ou qui peuvent se réduire en cendres.

Annexe n°2 : interprétations historiques de la réaction entre la chaux de plomb et le charbon, entre la chaux de fer et le charbon, et entre la chaux de cuivre et le charbon

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, p. 94.

Si l'on prend environ la grosseur d'un pois de l'une de ces chaux de plomb , qu'on la mette dans un petit trou pratiqué dans un charbon , & qu'avec un chalumeau & la lampe des Emaillieurs , on souffle la flamme dessus, cette chaux se fondra & fera du verre ; on n'aura qu'à bien prendre garde à l'instant où cette goutte de verre touchera au bord du charbon , on entendra un petit sifflement , & dans le moment il sera remis dans l'état de plomb.

Si l'on prend environ la grosseur d'un pois de l'une de ces chaux de plomb, qu'on la mette dans un petit trou pratiqué dans un charbon, et qu'avec un chalumeau et la lampe des émaillieurs, on souffle la flamme dessus, cette chaux se fondra et fera du verre ; on n'aura qu'à bien prendre garde à l'instant où cette goutte de verre touchera au bord du charbon, et dans le moment il sera remis dans l'état de plomb.

Extrait du *Traité du soufre* de G.E. Stahl, 1717, traduit de l'allemand par Holbach en 1766, p. 106.

D'un autre côté le rétablissement de ces métaux dans leur état naturel, ou leur réduction, fait voir que la substance inflammable est réellement une partie des métaux; par cette réduction les métaux reprennent leur éclat, leur ductilité, leur densité & leur consistance.

En un mot pour parler clairement, par la réduction on leur restitue le principe inflammable qui leur avoit été enlevé par la calcination,

D'un autre côté le rétablissement de ces métaux dans leur état naturel, ou leur réduction, fait voir que la substance inflammable est réellement une partie des métaux; par cette réduction les métaux reprennent leur éclat, leur ductilité, leur densité et leur consistance.

En un mot pour parler clairement, par la réduction on leur restitue le principe inflammable qui leur avait été enlevé par la calcination, [...].

Annexe n°3 : approches historiques de la réaction entre un acide et du calcaire et l'analyse du gaz obtenu, la combustion d'une bougie et l'analyse du gaz obtenu, la réaction entre le zinc et un acide et l'analyse du gaz obtenu et le chauffage de la chaux de mercure et l'analyse du gaz obtenu

Extrait de *Experiments upon magnesia alba, quick-lime, and other alkaline substances* de J. Black, 1755, pp. 53 et 70.

A calcarious earth deprived of its air, or in the state of quick-lime, greedily absorbs a considerable quantity of water, becomes soluble in that fluid, and is then said to be flaked; but, as soon as it meets with fixed air, it is supposed to quit the water and join itself to the air, for which it has a superior attraction, and is therefore restored to its first state of mildness and insolubility in water.

Quick-lime

therefore does not attract air when in its most ordinary form, but is capable of being joined to one particular species only, which is dispersed through the atmosphere, either in the shape of an exceedingly subtile powder, or more probably in that of an elastic fluid. To this I have given the name of fixed air, and perhaps very improperly; but I thought it better to use a word already familiar in philosophy, than to invent a new name, before we be more fully acquainted with the nature and properties of this substance, which will probably be the subject of my further inquiry.

A calcareous earth, deprived of its air, or in the state of quick-lime, greedily absorbs a considerable quantity of water, becomes soluble in that fluid, and is then said to be staked; but as soon as it meets with fixed air, it is supposed to quit the water, and join itself to the air, for which it has a superior attraction, and is therefore restored to its first state of mildness and insolubility in water.

[...]

Quick-lime therefore does not attract air when in its most ordinary form, but is capable of being joined to one particular species only, which is dispersed through the atmosphere, either in the shape of an exceedingly subtile powder, or more probably in that of an elastic fluid. To this I have given the name of fixed air, and perhaps very improperly; but I thought it better to use a word already familiar in philosophy, than to invent a new name, before we be more fully acquainted with the nature and properties of this substance, which will probably be the subject of my further inquiry.

Traduction

Une terre calcaire, privée de son air, ou à l'état de chaux vive, absorbe avidement une quantité considérable d'eau, devient soluble dans ce fluide, et est alors dite empilée (concentrée ?); mais dès qu'elle rencontre de l'air fixe, elle est censée quitter l'eau, et se joindre à l'air, pour lequel elle a une attraction supérieure, et est donc rétablie à son premier état de douceur (inoffensif, non dangereux ?) et d'insolubilité dans l'eau.

[...]

La chaux vive n'attire donc pas l'air dans sa forme la plus ordinaire, mais est capable de réagir avec une espèce particulière, qui est dispersée dans l'atmosphère, soit sous la forme d'une poudre

extrêmement subtile, soit plus probablement sous la forme d'un fluide élastique. À cela j'ai donné le nom d'air fixe, peut-être très incorrectement ; mais j'ai pensé qu'il valait mieux employer un mot déjà familier en philosophie, plutôt que d'inventer un nouveau nom, avant que nous soyons mieux informés de la nature et des propriétés de cette substance, qui fera probablement l'objet de mes recherches.

Extrait de *Aere fixo dicto, aut mephitico* de D. Rutherford, 1772, pp. 5 et 20.

**hinc etiam, si vas cylindricum eo
repletum paulo supra candelam accensam in-
vertatur, aër suo pondere deorsum latus
flammas illico extinguit**

hence also if a cylindrical vessel filled with it be inverted a little above a lighted candle, the air carried down by its own weight extinguishes the flame there;

**Sic aër,
in quo sulphur aut phosphorus urinae com-
bustus fuit, licet maxime malignus, calcem
tamen ex aqua minime praecipitat.**

Thus air in which sulphur or phosphorus from urine has been burned, although very malignant, does not precipitate lime from water.

**Ex iisdem
etiam deducere licet, quod aër ille malignus
componitur ex aëre atmosphaerico cum phlo-
gisto unito et quasi saturato. Atque idem
confirmatur eo, quod aër qui metallorum cal-
cinationi jam infervit, et phlogiston ab iis
abripuit, ejusdem plane sit indolis.**

From these things we may also conclude that that malignant air is composed of atmospheric air united with phlogiston and, as it were, saturated. And indeed, this is confirmed by the fact that air which has just served for the calcination of metals, and has taken phlogiston from them, is obviously of the same kind.

Hence also if a cylindrical vessel filled with it be inverted a little above a lighted candle, the air carried down by its own weight extinguishes the flame there. [...]

Thus air in which sulphur or phosphorus from urine has been burned, although very malignant, does not precipitate lime from water. [...]

From these things we may also conclude that that malignant air is composed of atmospheric air united with phlogiston and, as it were, saturated. And indeed, this is confirmed by the fact that air

which has just served for the calcination of metals, and has taken phlogiston from them, is obviously of the same kind.

Traduction en anglais de L. Dobbin, *On the air called fixed, or mephitic*, J. Chem. Éd., août 1935, p. 370.

Si un récipient cylindrique qui en est rempli est renversé au-dessus d'une bougie allumée, l'air porté vers le bas sous son propre poids y éteint la flamme. [...]

Ainsi, l'air dans lequel le soufre ou le phosphore de l'urine a été brûlé, bien que très malveillant, ne précipite pas l'eau de chaux. [...]

De ces choses, nous pouvons également conclure que cet air malveillant est composé d'air atmosphérique uni au phlogistique et, pour ainsi dire, saturé. Et en effet, cela est confirmé par le fait que l'air qui vient de servir à la calcination des métaux, et qui leur a pris le phlogistique, est évidemment similaire.

Extrait de *Three papers, containing experiments on factitious air* de H. Cavendish, Royal Society, 1766, pp.144-145, 147.

Containing Experiments on Inflammable Air.

I know of only three metallic substances, namely, zinc, iron and tin, that generate inflammable air by solution in acids; and those only by solution in the diluted vitriolic acid, or spirit of salt.

Zinc dissolves with great rapidity in both these acids; and, unless they are very much diluted, generates a considerable heat. One ounce of zinc produces about 356 ounce measures of air: the quantity seems just the same whichsoever of these acids it is dissolved in. Iron dissolves readily in the diluted vitriolic acid, but not near so readily as zinc. One ounce of iron wire produces about 412 ounce measures of air: the quantity was just the same, whether the oil of vitriol was diluted with $1\frac{1}{2}$, or 7 times its weight of water: so that the quantity of air produced seems not at all to depend on the strength of the acid.

Iron dissolves but slowly in spirit of salt while cold: with the assistance of heat it dissolves moderately fast. The air produced thereby is inflammable; but I have not tried how much it produces.

Tin was found to dissolve scarce at all in oil of vitriol diluted with an equal weight of water, while cold: with the assistance of a moderate heat it dissolved slowly, and generated air, which was inflammable: the quantity was not ascertained.

Tin dissolves slowly in strong spirit of salt while cold: with the assistance of heat it dissolves moderately fast.

fast. One ounce of tinfoil yields 202 ounce measures of inflammable air.

These experiments were made, when the thermometer was at 50° and the barometer at 30 inches.

All these three metallic substances dissolve readily in the nitrous acid, and generate air; but the air is not at all inflammable. They also unite readily, with the assistance of heat, to the undiluted acid of vitriol; but very little of the salt, formed by their union with the acid, dissolves in the fluid. They all unite to the acid with a considerable effervescence, and discharge plenty of vapours, which smell strongly of the volatile sulphureous acid, and which are not at all inflammable. Iron is not sensibly acted on by this acid, without the assistance of heat; but zinc and tin are in some measure acted on by it, while cold.

It seems likely from hence, that, when either of the above-mentioned metallic substances are dissolved in spirit of salt, or the diluted vitriolic acid, their phlogiston flies off, without having its nature changed by the acid, and forms the inflammable air; but that, when they are dissolved in the nitrous acid, or united by heat to the vitriolic acid, their phlogiston unites to part of the acid used for their solution, and flies off with it in fumes, the phlogiston losing its inflammable property by the union. The volatile sulphureous fumes, produced by uniting these metallic substances by heat to the undiluted vitriolic acid, shew plainly, that in this case their phlogiston unites to the acid; for it is well known, that the vitriolic sulphureous acid consists of the plain vitriolic acid

It has been observed by others, that, when a piece of lighted paper is applied to the mouth of a bottle, containing a mixture of inflammable and common air, the air takes fire, and goes off with an explosion.

I know of only three metallic substances, namely, zinc, iron and tin, that generate inflammable air by solution in acids; and those only by solution in the diluted vitriolic acid, or spirit of salt. [...]

It seems likely from hence, that, when either of the above-mentioned metallic substances are dissolved in spirit of salt, or the diluted vitriolic acid, their phlogiston flies off, without having its nature changed by the acid, and forms the inflammable air [...]

It has been observed by others, that, when a piece of lighted paper is applied to the mouth of a bottle, containing a mixture of inflammable and common air, the air takes fire, and goes off with an explosion.

Traduction

Je ne connais que trois substances métalliques, à savoir le zinc, le fer et l'étain, qui génèrent de l'air inflammable par dissolution dans des acides ; et que par dissolution dans l'acide sulfurique dilué, ou l'acide chlorhydrique. [...]

Il semble donc probable que, lorsque l'une des substances métalliques mentionnées ci-dessus est dissoute dans l'acide chlorhydrique, ou l'acide sulfurique dilué, son phlogistique se dégage, sans que sa nature soit modifiée par l'acide, et forme l'air inflammable [...]

Il a été observé par d'autres que, quand un morceau de papier enflammé est présenté au goulot d'une bouteille contenant un mélange d'air inflammable et d'air commun, l'air prend feu et sort avec une explosion.

Extrait de *An Account of Further Discoveries in Air*, de J. Priestley, *Philosophical Transactions*, 1775, pp. 387-388.

But the most remarkable of all the kinds of air that I have produced by this process is, one that is five or six times better than common air, for the purpose of respiration, inflammation, and, I believe, every other use of common atmospherical air. As I think I have sufficiently proved, that the fitness of air for respiration depends upon its capacity to receive the *phlogiston* exhaled from the lungs, this species may not improperly be called, *dephlogisticated air*. This species of air I first produced from *mercurius calcinatus per se*, then from the red precipitate of mercury, and now from red lead.

A candle burned in this air with an amazing strength of flame; and a bit of red hot wood crackled and burned with a prodigious rapidity, exhibiting an appearance something like that of iron glowing with a white heat, and throwing out sparks in all directions. But to complete the proof of the superior quality of this air, I introduced a mouse into it; and in a quantity in which, had it been in common air, it would have died in about a quarter of an hour, it lived, at two different times, a whole hour, and was taken out quite vigorous; and the remaining air appeared to be still, by the test of nitrous air, as good as common air.

But the most remarkable of all kinds of air that I have produced by this process is, one that is five or six times better than common air, for the purpose of respiration, inflammation, and, I believe, every other use of common atmospherical air. As I think I have sufficiently proved, that the fitness of air for respiration depends upon its capacity to receive the phlogiston exhaled from the lungs, this species may not improperly be called, dephlogisticated air. This species of air I first produced from mercurius calcinatus per se, then from the red precipitate of mercury, and now from red lead. [...]

A candle burned in this air with an amazing strength of flame ; and a bit of red hot wood crackled and burned with a prodigious rapidity, exhibiting an appearance something like that of iron glowing with a white heat, and throwing out sparks in all directions. But to complete the proof of the superior quality of this air, I introduced a mouse into it ; and in a quantity in which, had it been in common air, it would have died in about a quarter of an hour, it lived, at two different times, a whole hour, and was taken out quite vigorous ; and the remaining air appeared to be still, by the test of nitrous air, as good as common air.

Traduction

Mais le plus remarquable de tous les types d'air que j'ai produits par ce processus est celui qui est cinq ou six fois meilleur que l'air commun, pour la respiration, pour l'inflammation, et, je crois, pour tous les autres usages de l'air atmosphérique commun. Comme je pense avoir suffisamment prouvé que l'efficacité de l'air pour la respiration dépend de sa capacité à recevoir le phlogistique expiré des poumons, cette espèce peut ne pas être appelée à tort air déphlogistiqué. Cette espèce d'air, je l'ai d'abord produite à partir de mercurius calcinatus per se (poudre rouge obtenue par calcination du mercure), puis à partir du précipité rouge de mercure, et maintenant à partir de plomb rouge. [...]

Une bougie brûlait dans cet air avec une force de flamme incroyable ; et un morceau de bois incandescent crépitait et brûlait avec une rapidité prodigieuse, présentant comme l'apparence du fer brillant d'une chaleur blanche, et projetant des étincelles dans toutes les directions. Mais pour compléter la preuve de la qualité supérieure de cet air, j'y ai introduit une souris ; et en quantité pour laquelle, si elle avait été dans l'air commun, elle serait morte en environ un quart d'heure, elle a vécu, à deux reprises différentes, une heure entière, et a été sortie assez vigoureuse ; et l'air restant semblait être, selon le test de l'air nitreux, aussi bon que l'air ordinaire.

Annexe n°4 : interprétation des observations de diminutions de volume ou d'augmentations de masse à l'aide du phlogistique. Proposition d'un nouveau modèle par Lavoisier : principe oxygène.

Extrait de *Experiments and observations on different kinds of air*, vol 1, 2^e éd., de J. Priestley, 1775, pp. 178 et 181.

In a great variety of cases I have observed that there is a remarkable *diminution* of common, or respirable air, in proportion to which it is always rendered unfit for respiration, indisposed to effervesce with nitrous air, and incapable of farther diminution from any other cause. The circumstances which produce this effect I had then observed to be the burning of candles, the respiration of animals, the putrefaction of vegetables or animal substances, the effervescence of iron filings and brimstone, the calcination of metals, the fumes of charcoal, the effluvia of paint made of white-lead and oil, and a mixture of nitrous air.

All these processes, I observed, agree in this one circumstance, and I believe in no other, that the principle which the chemists call *phlogiston* is set loose ; and therefore I concluded that the diminution of the air was, in some

way or other, the consequence of the air becoming overcharged with phlogiston,* and that water, and growing vegetables, tend to restore this air to a state fit for respiration, by imbibing the superfluous phlogiston. Several experiments which I have since made tend to confirm this supposition.

This experiment, however, and those which I have made in pursuance of it, has fully confirmed another of my conjectures, which relates to the *manner* in which air is diminished by being overcharged with phlogiston, viz. the phlogiston having a nearer affinity with some of the constituent parts of the air than the fixed air which enters into the composition of it, in consequence of which the fixed air is precipitated.

J'ai observé qu'il y a, dans plusieurs différens cas, une *diminution* remarquable de l'air commun ou respirable, en raison de laquelle il est toujours rendu incapable d'être respiré, de faire effervescence avec l'air nitreux, & d'être diminué ultérieurement par aucune autre cause. J'avois observé ensuite que les procédés qui produisoient cet effet étoient la combustion des chandelles, la respiration des animaux, la putréfaction des substances végétales ou animales, l'effervescence de la limaille de fer & du soufre, la calcination des métaux, la vapeur du charbon, les effluves d'une peinture faite avec du blanc de plomb & de l'huile, & un mélange d'air nitreux.

J'observai que tous ces procédés s'accordent dans cette seule circonstance, que le principe, que les Chymistes appellent *phlogistique*, est mis en liberté. Et de là je conclus que la diminution de l'air étoit, de manière ou d'autre, la conséquence de ce qu'il

étoit surchargé de phlogistique * ; & que l'eau, ainsi que les végétaux dans leur accroissement, seroient à rétablir cet air dans un état propre à la respiration, en absorbant le phlogistique superflu. Plusieurs expériences, que j'ai faites depuis, tendent à confirmer cette supposition.

Mais cette expérience, & celles que j'ai faites pour la suivre, ont pleinement confirmé une autre de mes conjectures, qui concerne la manière dont l'air est diminué par la surcharge de phlogistique; savoir, que le phlogistique a une plus proche affinité avec quelques-unes des parties constituan-tes de l'air, que l'air fixe qui entre dans sa composition; en conséquence de quoi l'air fixe est précipité.

In a great variety of cases I have observed that there is a remarkable diminution of common, or respirable air, in proportion to which it is always rendered unfit for respiration, indisposed to effervesce with nitrous air, and incapable of farther diminution from any other cause. The circumstances which produce this effect I had then observed to be the burning of candles, the respiration of animals, the putrefaction of vegetables or animal substances, the effervescence of iron filings and brimstone, the calcination of metals, the fumes of charcoal, the effluvia of paint made of white-lead and oil, and a mixture of nitrous air.

All these processes, I observed, agree in this one circumstance, and I believe in no other, that the principle which the chemists call phlogiston is set loose; and therefore I concluded that the diminution of the air was, in some way or other, the consequence of the air becoming overcharged with phlogiston, and that water and growing vegetables, tend to restore this air to a state fit for respiration, by imbibing the superfluous phlogiston. Several experiments which I have since made tend to confirm this supposition.

This experiment, however, and those which I have made in pursuance of it, has fully confirmed another of my conjectures, which relates to the manner in which air is diminished by being overcharged with phlogiston, viz. the phlogiston having a nearer affinity with some of the constituent parts of the air than the fixed air which enters into the composition of it, in consequence of which the fixed air is precipitated.

Traduction de Gibelin (*Expériences et observations sur différentes espèces d'air*, vol 1, 1777, pp. 232 et 236).

J'ai observé qu'il y a, dans plusieurs différents cas, une diminution remarquable de l'air commun ou respirable, en raison de laquelle il est toujours rendu incapable d'être respiré, de faire effervescence

avec l'air nitreux, & d'être diminué ultérieurement par aucune autre cause. J'avais observé ensuite que les procédés qui produisaient cet effet étaient la combustion des chandelles, la respiration des animaux, la putréfaction des substances végétales ou animales, l'effervescence de la limaille de fer & du soufre, la calcination des métaux, la vapeur du charbon, les effluves d'une peinture faite avec du blanc de plomb & de l'huile, & un mélange d'air nitreux.

J'observai que tous ces procédés s'accordent dans cette seule circonstance, que le principe, que les Chymistes appellent phlogistique, est mis en liberté. Et de là je conclus que la diminution de l'air était, de manière ou d'autre, la conséquence de ce qu'il était surchargé de phlogistique; & que l'eau, ainsi que les végétaux dans leur accroissement, servaient à rétablir cet air dans un état propre à la respiration, en absorbant le phlogistique superflu. Plusieurs expériences, que j'ai faites depuis, tendent à confirmer cette supposition. [...]

Mais cette expérience, & celles que j'ai faites pour la suivre, ont pleinement confirmé une autre de mes conjectures, qui concerne la manière dont l'air est diminué par sa surcharge de phlogistique; savoir, que le phlogistique a une plus proche affinité avec quelques-unes des parties constituantes de l'air, que l'air fixe qui entre dans sa composition; en conséquence de quoi l'air fixe est précipité.

Extrait de *Experiments and observations on different kinds of air*, vol 1, 2^e éd., de J. Priestley, 1775, p. 133.

Having been led to suspect, from the experiments which I had made with charcoal, that the diminution of air in that case, and perhaps in other cases also, was, in some way or other, the consequence of its having more than its usual quantity of phlogiston, it occurred to me, that the calcination of metals, which are generally supposed to consist of nothing but a metallic earth united to phlogiston, would tend to ascertain the fact, and be a kind of *experimentum crucis* in the case.

Accordingly, I suspended pieces of lead and tin in given quantities of air, in the same manner as I have before treated the charcoal; and throwing the focus of a burning mirror or lens upon them, so as to make them fume

copiously. I presently perceived a diminution of the air. In the first trial that I made, I reduced four ounce measures of air to three, which is the greatest diminution of common air that I had ever observed before, and which I account for, by supposing that, in other cases, there was not only a cause of diminution, but causes of addition also, either of fixed or inflammable air, or some other permanently elastic matter, but that the effect of the calcination of metals being simply the escape of phlogiston, the cause of diminution was alone and untrouled.

Les expériences que j'avois faites sur le charbon m'ayant donné lieu de soupçonner que la diminution de l'air dans ce cas là, & peut-être aussi dans tous les autres, provenoit en quelque manière de ce que l'air étoit plus chargé de phlogistique qu'à l'ordinaire; il me vint en idée que la calcination des métaux qui ne consistent, suivant l'opinion reçue, qu'en une terre métallique unie au phlogistique, ferviroit à confirmer le fait & seroit dans cette occasion une sorte d'*experimentum crucis* *.

En conséquence, je suspendis des morceaux de plomb & d'étain, dans des quantités données d'air, de même que j'avois traité ci-devant le charbon; & ayant dirigé sur ces métaux le foyer d'un miroir ardent, de manière à les faire fumer copieusement,

j'aperçus bientôt une diminution de l'air. Dans le premier essai que je fis, je réduisis quatre mesures d'air, à trois; ce qui est la plus grande diminution d'air commun que j'eusse jamais observée. Je l'explique en supposant que dans les autres cas il y avoit, non-seulement une cause de diminution, mais encore des causes d'addition, soit d'air fixe, soit d'air inflammable, soit de quelque autre matière constamment élastique; au lieu que l'effet de la calcination des métaux étant simplement le dégagement du phlogistique, la cause de la diminution, dans ce cas-ci, étoit seule & sans antagoniste.

Having been led to suspect, from the experiments which I had made with charcoal, that the diminution of air in that case, and perhaps in other cases also, was, in some way or other, the consequence of its having more than its usual quantity of phlogiston, it occurred to me, that the calcination of metals, which are generally supposed to consist of nothing but a metallic earth united to phlogiston, would tend to ascertain the fact, and be a kind of *experimentum crucis* in the case.

Accordingly, I suspended pieces of lead and tin in given quantities of air, in the same manner as I have before treated the charcoal; and throwing the focus of a burning mirror or lens upon them, so as to make them fume copiously. I presently perceived a diminution of the air. In the first trial that I made, I reduced four ounce measures of air to three, which is the greatest diminution of common air that I had ever observed before, and which I account for, by supposing that, in other cases, there was not only a cause of diminution, but causes of addition also, either of fixed or inflammable air, or some other permanently elastic matter, but that the effect of the calcination of metals being simply the escape of phlogiston, the cause of diminution was alone and uncontroled.

Traduction de Gibelin (*Expériences et observations sur différentes espèces d'air*, 1777, p. 174).

Les expériences que j'avois faites sur le charbon m'ayant donné lieu de soupçonner que la diminution de l'air dans ce cas-là, et peut-être aussi dans tous les autres, provenait en quelque manière de ce que l'air étoit plus chargé de phlogistique qu'à l'ordinaire; il me vint en idée que la calcination des métaux qui ne consistent, suivant l'opinion reçue, qu'en une terre métallique unie au phlogistique, servirait à confirmer le fait et serait dans cette occasion une sorte d'*experimentum crucis*.

En conséquence, je suspendis des morceaux de plomb & d'étain, dans des quantités données d'air, de même que j'avois traité ci-devant le charbon; et ayant dirigé sur ces métaux le foyer d'un miroir ardent, de manière à les faire fumer copieusement, j'aperçus bientôt une diminution de l'air. Dans le premier essai que je fis, je réduisis quatre mesures d'air, à trois; ce qui est la plus grande diminution d'air commun que j'eusse jamais observée. Je l'explique en supposant que dans les autres cas il y avoit,

non-seulement une cause de diminution, mais encore des causes d'addition, soit d'air fixe, soit d'air inflammable, soit de quelque autre matière constamment élastique ; au lieu que l'effet de la calcination des métaux étant simplement le dégagement du phlogistique, la cause de la diminution, dans ce cas-ci, était seule et sans antagoniste.

Extrait d'Opuscules physiques et chimiques d'A.-L. Lavoisier, 1774, p. 261.

Je commençai dès-lors à soupçonner que l'air de l'atmosphère, ou un fluide élastique quelconque contenu dans l'air, étoit susceptible dans un grand nombre de circonstances, de se fixer, de se combiner avec les métaux ; que c'étoit à l'addition de cette substance qu'étoient dus les phénomènes de la calcination, l'augmentation de poids des métaux convertis en chaux, et peut être beaucoup d'autres phénomènes dont les physiciens n'avoient encore donné aucune explication

Je commençai dès lors à soupçonner que l'air de l'atmosphère, ou un fluide élastique quelconque contenu dans l'air, était susceptible dans un grand nombre de circonstances, de se fixer, de se combiner avec les métaux ; que c'était à l'addition de cette substance qu'étaient dus les phénomènes de la calcination, l'augmentation de poids des métaux convertis en chaux, et peut-être beaucoup d'autres phénomènes dont les physiciens n'avaient encore donné aucune explication.

Extrait d'Opuscules physiques et chimiques d'A.-L. Lavoisier, 1774, p. 301.

Il résulte de ces expériences : 1°. Que la calcination des métaux, lorsqu'ils sont renfermés dans une portion d'air contenue sous une cloche de verre, ne se fait pas, à beaucoup près, avec autant de facilité qu'à l'air libre.

2°. Que cette calcination même a des bornes ; c'est-à-dire, que lorsqu'une certaine portion de métal a été réduite en chaux dans une quantité donnée d'air, il n'est plus possible de porter au-delà la calcination dans le même air.

3°. Qu'à mesure que la calcination s'opère, il y a une diminution dans le volume de l'air, et que cette diminution est à-peu-près proportionnelle à l'augmentation de poids de métal.

4°. Qu'en rapprochant ces faits de ceux rapportés dans le chapitre précédent, il paroît prouvé qu'il se combine avec les métaux pendant leur calcination un fluide élastique qui se fixe, et que c'est à cette fixation qu'est due leur augmentation de poids.

5°. Que plusieurs circonstances sembleroient porter à croire que tout l'air que nous respirons n'est pas propre à se fixer pour entrer dans la combinaison des chaux métalliques, mais qu'il existe dans l'atmosphère un fluide élastique particulier qui se trouve mêlé avec l'air ; et que c'est au moment où la quantité de ce fluide contenue sous la cloche est épuisée, que la calcination ne peut plus avoir lieu.

Il résulte de ces expériences :

1. Que la calcination des métaux, lorsqu'ils sont renfermés dans une portion d'air contenue sous une cloche de verre, ne se fait pas, à beaucoup près, avec autant de facilité qu'à l'air libre.
2. Que cette calcination même a des bornes ; c'est-à-dire, que lorsqu'une certaine portion de métal a été réduite en chaux dans une quantité donnée d'air, il n'est plus possible de porter au-delà la calcination dans le même air.

3. Qu'à mesure que la calcination s'opère, il y a une diminution dans le volume de l'air, et que cette diminution est à peu près proportionnelle à l'augmentation de poids de métal.
4. Qu'en rapprochant ces faits de ceux rapportés dans le chapitre précédent, il paraît prouvé qu'il se combine avec les métaux pendant leur calcination un fluide élastique qui se fixe, et que c'est à cette fixation qu'est due leur augmentation de poids.
5. Que plusieurs circonstances sembleraient porter à croire que tout l'air que nous respirons n'est pas propre à se fixer pour entrer dans la combinaison des chaux métalliques, mais qu'il existe dans l'atmosphère un fluide élastique particulier qui se trouve mêlé avec l'air, et que c'est au moment où la quantité de ce fluide contenue sous la cloche est épuisée, que la calcination ne peut plus avoir lieu.

Extrait d'Opuscules physiques et chimiques d'A.-L. Lavoisier, 1774, pp. 287-289.

Il paroît prouvé, d'après ces expériences, que ce n'est point le charbon seul qui produit le dégagement de fluide élastique, observé dans les expériences I et II; ce n'est point non plus le minium seul, puisque d'après les expériences de M. Hales, (voyez page 24,) il ne donne que très-peu d'air : la majeure partie du fluide élastique dégagé résulte donc de l'union du charbon en poudre avec le minium. Cette dernière observation nous conduit insensiblement à des réflexions très-importantes sur l'usage du charbon et des matières charbonneuses en général dans les réductions métalliques. Servent-elles, comme le pensent les disciples de M. Stahl, à rendre au métal le phlogistique qu'il a perdu? ou bien ces matières entrent-elles dans la composition même du fluide élastique? c'est sur quoi il me semble que l'état actuel de nos connoissances ne nous permet pas encore de prononcer.

S'il étoit permis de se livrer aux conjectures, je dirois que quelques expériences, qui ne sont pas assez complètes pour pouvoir être soumises aux yeux du public, me portent à croire que tout fluide élastique résulte de la combinaison d'un corps quelconque solide ou fluide, avec un principe inflammable, ou peut être même avec la matière du feu pur, et que c'est de cette combinaison que dépend l'état d'élasticité : j'ajouterois que la substance fixée dans

les chaux métalliques et qui en augmente le poids ne seroit pas, à proprement parler, dans cette hypothèse un fluide élastique; mais la partie fixe d'un fluide élastique, qui a été dépouillé de son principe inflammable. Le charbon alors, ainsi que toutes substances charbonneuses employées dans les réductions, auroit, pour objet principal, de rendre au fluide élastique fixé le phlogistique, la matière du feu, et de lui restituer en même-temps l'élasticité qui en dépend.

Ce sentiment, quelque éloigné qu'il paroisse à celui de M. Stahl, n'est peut-être pas cependant incompatible avec lui; il est possible que l'addition du charbon, dans les réductions métalliques, remplisse en même-temps deux objets : 1^o celui de rendre au métal le principe inflammable qu'il a perdu; celui de rendre au fluide élastique fixé dans la chaux métallique le principe qui constitue son élasticité. Au surplus, je le répète encore, ce n'est qu'avec la plus grande circonspection qu'on peut hasarder un sentiment sur une matière si délicate et si difficile, et qui tient de très-près à une plus obscure encore, je veux dire à la nature des éléments même, ou au moins de ce que nous regardons comme les éléments. C'est au temps seul et à l'expérience, qu'il appartient de fixer nos opinions.

Il paraît prouvé, d'après ces expériences, que ce n'est point le charbon seul qui produit le dégagement de fluide élastique, observé dans les expériences I et II; ce n'est point non plus le minium seul, puisque d'après les expériences de M. Hales, (voyez page 24) il ne donne que très peu d'air : la majeure partie du fluide élastique dégagé résulte donc de l'union du charbon en poudre avec le minium. Cette dernière observation nous conduit insensiblement à des réflexions très importantes sur l'usage du charbon et des matières charbonneuses en général dans les réductions métalliques. Servent-elles, comme le pensent les disciples de M. Stahl, à rendre au métal le phlogistique qu'il a perdu ? ou bien ces matières entrent-elles dans la composition même du fluide élastique ? C'est sur quoi il me semble que l'état actuel de nos connaissances ne nous permet pas encore de prononcer.

S'il était permis de se livrer aux conjectures, je dirais que quelques expériences, qui ne sont pas assez complètes pour pouvoir être soumises aux yeux du public, me portent à croire que tout fluide élastique résulte de la combinaison d'un corps quelconque solide ou fluide, avec un principe inflammable, ou

peut-être même avec la matière du feu pur, et que c'est de cette combinaison que dépend l'état d'élasticité : j'ajouterais que la substance fixée dans les chaux métalliques et qui en augmente le poids ne serait pas, à proprement parler, dans cette hypothèse un fluide élastique ; mais la partie fixe d'un fluide élastique, qui a été dépouillé de son principe inflammable. Le charbon alors, ainsi que toutes substances charbonneuses employées dans les réductions, aurait, pour objet principal, de rendre au fluide élastique fixé le phlogistique, la matière du feu, et de lui restituer en même temps l'élasticité qui en dépend.

Ce sentiment, quelque éloigné qu'il paraisse à celui de M. Stahl, n'est peut-être pas cependant incompatible avec lui ; il est possible que l'addition du charbon, dans les réductions métalliques, remplisse en même-temps deux objets : 1° celui de rendre au métal le principe inflammable qu'il a perdu ; 2° celui de rendre au fluide élastique fixé dans la chaux métallique le principe qui constitue son élasticité. Au surplus, je le répète encore, ce n'est qu'avec la plus grande circonspection qu'on peut hasarder un sentiment sur une matière si délicate et si difficile, et qui tient de très près à une plus obscure encore, je veux dire à la nature des éléments même, ou au moins de ce que nous regardons comme les éléments. C'est au temps seul et à l'expérience, qu'il appartiendra de fixer nos opinions.

Extrait de *Sur la combustion en général* d'A.-L. Lavoisier, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 1777, p. 592.

AUTANT l'esprit de système est dangereux dans les Sciences physiques, autant il est à craindre qu'en entassant sans ordre une trop grande multiplicité d'expériences, on n'obscurcisse la Science au lieu de l'éclaircir ; qu'on n'en rende l'accès difficile à ceux qui se présenteront pour en franchir l'entrée ; enfin qu'on n'obtienne pour prix de longs & pénibles travaux, que désordre & confusion. Les faits, les observations, les expériences, sont les matériaux d'un grand édifice ; mais il faut éviter, en les rassemblant, de former encombrement dans la Science ; il faut au contraire s'attacher à les classer, à distinguer ce qui appartient à chaque ordre, à chaque partie de l'édifice, enfin les disposer d'avance à faire partie du tout auquel ils appartiennent.

Les systèmes en Physique considérés sous ce point de vue, ne sont plus que des instrumens propres à soulager la foiblesse de nos organes ; ce sont, à proprement parler, des méthodes d'approximation qui nous mettent sur la voie de la solution du problème ; ce sont des hypothèses qui, successivement modifiées, corrigées & changées à mesure qu'elles sont démenties par l'expérience, doivent nous conduire inmanquablement un jour, à force d'exclusions & d'éliminations, à la connoissance des vraies loix de la Nature.

Enhardi par ces réflexions, je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie, une théorie nouvelle de la combustion ; ou plutôt, pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse, à l'aide de laquelle on explique d'une manière très-satisfaisante, tous les phénomènes de la combustion, de la calcination, & même en partie ceux qui accompagnent la respiration des animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondemens de cette hypothèse, pages 279 & 280 du premier Tome de mes *Opuscules physiques & chimiques* ; mais j'avoue que peu confiant dans mes propres lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvoit paroître singulière, & qui étoit directement contraire à la théorie de Stahl, & à celle de plusieurs Hommes célèbres qui l'ont suivie.

Quoiqu'une partie des raisons qui m'ont arrêté, subsistent peut-être encore aujourd'hui, cependant les faits qui se sont multipliés depuis cette époque, & qui me paroissent favorables à mes idées, m'ont affermi dans mon opinion : sans être peut-être plus fort, je suis devenu plus confiant, & je crois avoir assez de preuves, ou au moins de probabilités, pour que ceux même qui ne seroient pas de mon avis, ne puissent me blâmer d'avoir écrit.

On observe en général, dans la combustion des corps, quatre phénomènes constants qui paroissent être des loix dont la Nature ne s'écarte jamais ; quoique ces phénomènes se trouvent implicitement énoncés dans d'autres Mémoires, je ne puis cependant me dispenser de les raporter ici en peu de mots.

Premier Phénomène. Dans toute combustion, il y a un dégagement de matière du feu ou de la lumière.

Second Phénomène. Les corps ne peuvent brûler que dans un très-petit nombre d'espèces d'airs, ou plutôt même, il ne peut y avoir de combustion que dans une seule espèce d'air, dans celle que M. Priestley a nommée *air déphlogistique*, & que je nommerai ici *air pur*. Non-seulement les corps auxquels nous donnons le nom de *combustibles*, ne brûlent ni dans le vide, ni dans aucune autre espèce d'air, mais ils s'y éteignent au contraire aussi promptement que si on les plongeoit dans de l'eau ou dans un autre fluide quelconque.

Troisième Phénomène. Dans toute combustion, il y a destruction ou décomposition de l'air pur, dans lequel se fait la combustion, & le corps brûlé augmente de poids exactement dans la proportion de la quantité d'air détruit ou décomposé.

Quatrième Phénomène. Dans toute combustion, le corps brûlé se change en un acide, par l'addition de la substance qui a augmenté son poids : ainsi, par exemple, si on brûle du soufre sous une cloche, le produit de la combustion est de l'acide vitriolique ; si l'on brûle du phosphore, le produit de la combustion est de l'acide phosphorique ; si on brûle une substance charbonneuse, le produit de la combustion est de l'air fixe, autrement dit, de l'acide crayeux, &c. *

La calcination des métaux est soumise exactement à ces mêmes loix, & c'est avec très-grande raison que M. Macquer l'a considérée comme une combustion lente : ainsi 1.° dans toute calcination métallique, il y a dégagement de matière du feu ; 2.° il ne peut y avoir de véritable calcination que dans l'air pur ; 3.° il y a combinaison de l'air avec le corps calciné, mais avec cette différence, qu'au lieu de former un acide avec lui, il en résulte une combinaison particulière, connue sous le nom de *chaux métallique*.

Ce n'est point ici le lieu de faire voir l'analogie qui existe entre la respiration des animaux, la combustion & la calcination ; j'y reviendrai dans la suite de ce Mémoire.

Ces différens phénomènes de la calcination des métaux & de la combustion, s'expliquent d'une manière très-heureuse dans l'hypothèse de Stahl ; mais il faut supposer avec lui qu'il existe de la matière du feu, du phlogistique fixé dans les métaux, dans le soufre & dans tous les corps qu'il regarde comme combustibles : or, si l'on demande aux Partisans de la doctrine de Stahl, de prouver l'existence de la matière du feu dans les corps combustibles, ils tombent nécessairement dans un cercle vicieux, & sont obligés de répondre que les corps combustibles contiennent de la matière du feu parce qu'ils brûlent, & qu'ils brûlent parce qu'ils contiennent de la matière du feu ; or il est aisé de voir qu'en dernière analyse, c'est expliquer la combustion par la combustion.

L'existence de la matière du feu, du phlogistique dans les métaux, dans le soufre, &c. n'est donc réellement qu'une hypothèse, une supposition, qui une fois admise, explique il est vrai quelques-uns des phénomènes de la calcination & de la combustion ; mais si je fais voir que ces mêmes phénomènes peuvent s'expliquer d'une manière toute aussi naturelle dans l'hypothèse opposée, c'est-à-dire, sans supposer qu'il existe de matière du feu, ni de phlogistique dans les matières appelées *combustibles*, le système de Stahl se trouvera ébranlé jusque dans ses fondemens.

Autant l'esprit de système est dangereux dans les sciences physiques, autant il est à craindre qu'en entassant sans ordre une trop grande multiplicité d'expériences, on n'obscurcisse la Science au lieu de l'éclaircir ; qu'on n'en rende l'accès difficile à ceux qui se présenteront pour en franchir l'entrée ; enfin qu'on obtienne pour prix de longs et pénibles travaux, que désordre et confusion. Les faits, les observations, les expériences, sont les matériaux d'un grand édifice ; mais il faut éviter, en les rassemblant, de former encombrement dans la Science ; il faut au contraire s'attacher à les classer, à distinguer ce qui appartient à chaque ordre, à chaque partie de l'édifice, enfin les disposer d'avance à faire partie du tout auquel ils appartiennent.

Les systèmes en Physique considérés sous ce point de vue, ne sont plus que des instruments propres à soulager la faiblesse de nos organes ; ce sont, à proprement parler, des méthodes d'approximation qui nous mettent sur la voie de la solution du problème ; ce sont des hypothèses qui, successivement modifiées, corrigées et changées à mesure qu'elles sont démenties par l'expérience, doivent nous conduire inmanquablement un jour, à force d'exclusions et d'éliminations, à la connaissance des vraies lois de la Nature.

Enhardi par ces réflexions, je hasarde de proposer aujourd'hui à l'Académie, une théorie nouvelle de la combustion ; ou plutôt, pour parler avec la réserve dont je me suis imposé la loi, une hypothèse, à l'aide de laquelle on explique d'une manière très satisfaisante, tous les phénomènes de la combustion, de la calcination, et même en partie ceux qui accompagnent la respiration des animaux. J'ai déjà jeté les premiers fondements de cette hypothèse, pages 279 et 280 du premier tome de mes « Opuscules physiques et chimiques » ; mais j'avoue que peu confiant dans mes propres lumières, je n'osai pas alors mettre en avant une opinion qui pouvait paraître singulière, et qui était directement contraire à la théorie de Stahl, et à celle de plusieurs Hommes célèbres qui l'ont suivi.

Quoiqu'une partie des raisons qui m'ont arrêté subsistent peut-être encore aujourd'hui, cependant les faits qui se sont multipliés depuis cette époque et qui me paraissent favorables à mes idées, m'ont affermi dans mon opinion ; sans être peut-être plus fort, je suis devenu plus confiant, et je crois avoir assez de preuves, ou au moins de probabilités, pour que ceux même qui ne seraient pas de mon avis ne puissent me blâmer d'avoir écrit.

On observe en général, dans la combustion des corps, quatre phénomènes constants qui paraissent être des lois dont la Nature ne s'écarte jamais ; quoique ces phénomènes se trouvent implicitement énoncés dans d'autres Mémoires, je ne puis cependant me dispenser de les rappeler ici en peu de mots.

Premier phénomène. Dans toute combustion, il y a dégagement de matière de feu ou de la lumière.

Second phénomène. Les corps ne peuvent brûler que dans un très petit nombre d'espèces d'air, ou plutôt même, il ne peut y avoir de combustion que dans une seule espèce d'air, dans celle que M. Priestley a nommé *air déphlogistiqué*, et que je nommerai *air pur*. Non seulement les corps auxquels nous donnons le nom de combustibles, ne brûlent ni dans le vide, ni dans aucune espèce d'air, mais ils s'y éteignent au contraire aussi promptement que si on les plongeait dans de l'eau ou dans un autre fluide quelconque.

Troisième phénomène. Dans toute combustion, il y a destruction ou décomposition de l'air pur, dans lequel se fait la combustion, et le corps brûlé augmente de poids exactement dans la proportion de la quantité d'air détruit ou décomposé.

Quatrième phénomène. Dans toute combustion, le corps brûlé se change en un acide, par l'addition de la substance qui a augmenté son poids : ainsi, par exemple, si on brûle du soufre sous une cloche, le produit de la combustion est de l'acide vitriolique ; si l'on brûle du phosphore, le produit de la combustion est de l'acide phosphorique, si on brûle une substance charbonneuse, le produit de la combustion est de l'air fixe, autrement dit, de l'acide crayeux, etc.

La calcination des métaux est soumise exactement à ces mêmes lois, et c'est avec une très grande raison que M. Macquer l'a considérée comme une combustion lente : ainsi 1° dans toute calcination métallique, il y a dégagement de matière du feu ; 2° il ne peut y avoir de véritable calcination que dans l'air pur ; 3° il y a combinaison de l'air avec le corps calciné, mais avec cette différence, qu'au lieu de former un acide avec lui, il en résulte une combinaison particulière, connue sous le nom de chaux métallique.

Ce n'est point ici le lieu de faire voir l'analogie qui existe entre la respiration des animaux, la combustion et la calcination : j'y reviendrai dans la suite de ce Mémoire.

Ces différents phénomènes de la calcination des métaux et de la combustion, s'expliquent d'une manière très heureuse dans l'hypothèse de Stahl ; mais il faut supposer avec lui qu'il existe de la matière du feu, du phlogistique fixé dans les métaux, dans le soufre et dans tous les corps qu'il regarde comme combustibles ; or, si l'on demande aux Partisans de la doctrine de Stahl, de prouver l'existence de la matière du feu dans les corps combustibles, ils tombent nécessairement dans un cercle vicieux, et sont obligés de répondre que les corps combustibles contiennent de la matière du feu parce qu'ils brûlent, et qu'ils brûlent parce qu'ils contiennent de la matière du feu ; or, il est aisé de voir qu'en dernière analyse, c'est expliquer la combustion par la combustion.

L'existence de la matière du feu, du phlogistique dans les métaux, dans le soufre, etc. n'est donc réellement qu'une hypothèse, une supposition, qui une fois admise, explique il est vrai quelques-uns des phénomènes de la calcination et de la combustion ; mais si je fais voir que ces mêmes phénomènes peuvent s'expliquer d'une manière toute aussi naturelle dans l'hypothèse opposée, c'est-à-dire, sans supposer qu'il existe de matière de feu, ni de phlogistique dans les matières appelées combustibles, le système de Stahl se trouvera ébranlé jusque dans ses fondements.

Extrait de *Considérations générales sur la nature des acides et sur les principes dont ils sont composés* d'A.-L. Lavoisier, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 1778, p. 535.

J'ai déjà fait part à l'Académie de mes premiers essais sur ce sujet : je lui ai démontré dans de précédents Mémoires, autant toutefois qu'il est possible de démontrer en Physique & en Chimie, que l'air le plus pur, celui auquel M. Priestley a donné le nom d'*air déphlogistiqué*, entroit, comme partie constituante, dans la composition de plusieurs acides, & notamment de l'acide phosphorique, de l'acide vitriolique & de l'acide nitreux.

Des expériences plus multipliées me mettent aujourd'hui dans le cas de généraliser ces conséquences, & d'avancer que l'air le plus pur, l'air éminemment respirable, est le principe constitutif de l'acidité ; que ce principe est commun à tous les acides, & qu'il entre ensuite dans la composition de chacun d'eux, un ou plusieurs autres principes qui les différencie & qui les constitue plutôt tel acide que tel autre.

D'après ces vérités, que je regarde déjà comme très-solide-ment établies, je désignerai dorénavant l'air déphlogistiqué ou air éminemment respirable dans l'état de combinaison & de fixité, par le nom de *principe acidifiant*, ou, si l'on aime mieux la même signification sous un mot grec par celui de *principe oxygène* : cette dénomination sauvera les périphrases, mettra plus de rigueur dans ma manière de m'exprimer, & évitera les équivoques dans lesquelles on seroit exposé à tomber sans cesse, si je me servois du mot d'*air* : ce nom en effet, d'après les découvertes modernes, est devenu un mot générique, & qui s'applique d'ailleurs à des substances dans l'état d'élasticité, tandis qu'il est ici question de les considérer dans l'état de combinaison, & sous la forme liquide ou concrète.

J'ai déjà fait part à l'Académie de mes premiers essais sur ce sujet : je lui ai démontré dans de précédents Mémoires, autant toutefois qu'il est possible de démontrer en Physique et en Chimie, que l'air le plus pur, celui auquel M. Priestley a donné le nom d'*air déphlogistiqué*, entrait, comme partie constituante, dans la composition de plusieurs acides, et notamment de l'acide phosphorique, de l'acide vitriolique et de l'acide nitreux.

Des expériences plus multipliées me mettent aujourd'hui dans le cas de généraliser ces conséquences, et d'avancer que l'air le plus pur, l'air éminemment respirable, est le principe constitutif de l'acidité ; que ce principe est commun à tous les acides, et qu'il entre ensuite dans la composition de chacun d'eux, un ou plusieurs autres principes qui les différencie et qui les constitue plutôt tel acide que tel autre.

D'après ces vérités, que je regarde déjà comme très solidement établies, je désignerai dorénavant l'air déphlogistiqué ou air éminemment respirable dans l'état de combinaison et de fixité, par le nom de *principe acidifiant*, ou, si l'on aime mieux la même signification sous un mot grec par celui de *principe oxygène* ; cette dénomination sauvera les périphrases, mettra plus de rigueur dans ma manière de m'exprimer, et évitera les équivoques dans lesquelles on serait exposé à tomber sans cesse, si je me servais du mot d'*air* : ce nom en effet, d'après les découvertes modernes, est devenu un mot générique, et qui s'applique d'ailleurs à des substances dans l'état d'élasticité, tandis qu'il est ici question de les considérer dans l'état de combinaison, et sous la forme liquide ou concrète.

Extrait de *Réflexions sur le phlogistique* d'A.-L. Lavoisier, Histoire de l'Académie Royale des Sciences, 1783, p. 505.

DANS la suite de Mémoires que je viens de communiquer à l'Académie *, j'ai passé en revue les principaux phénomènes de la Chimie ; j'ai insisté sur ceux qui accompagnent la combustion, la calcination des métaux, & en général toutes les opérations où il y a absorption & fixation d'air. J'ai déduit toutes les explications d'un principe simple, c'est que l'air pur, l'air vital, est composé d'un principe particulier qui lui est propre, qui en forme la base, & que j'ai nommé *principe oxygène*, combiné avec la matière du feu & de la chaleur. Ce principe une fois admis, les principales difficultés de la Chimie ont paru s'évanouir & se dissiper, & tous les phénomènes se sont expliqués avec une étonnante simplicité.

Mais si tout s'explique en Chimie d'une manière satisfaisante, sans le secours du phlogistique, il est par cela seul infiniment probable que ce principe n'existe pas ; que c'est un être hypothétique, une supposition gratuite : & en effet, il est dans les principes d'une bonne logique, de ne point

multiplier les êtres sans nécessité. Peut-être aurois-je pu m'en tenir à ces preuves négatives, & me contenter d'avoir prouvé qu'on rend mieux compte des phénomènes sans phlogistique qu'avec le phlogistique : mais il est temps que je m'explique d'une manière plus précise & plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la Chimie, & qui me paraît en avoir retardé considérablement les progrès, par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite.

Je prie mes Lecteurs, en commençant ce Mémoire, de se dépouiller, autant qu'il leur sera possible, de tout préjugé ; de ne voir dans les faits que ce qu'ils présentent, d'en bannir tout ce que le raisonnement y a supposé, de se transporter aux temps antérieurs à Stahl, & d'oublier pour un moment, s'il est possible, que sa théorie a existé.

Dans la suite de Mémoires que je viens de communiquer à l'Académie, j'ai passé en revue les principaux phénomènes de la Chimie ; j'ai insisté sur ceux qui accompagnent la combustion, la calcination des métaux, et en général toutes les opérations où il y a absorption et fixation d'air. J'ai déduit toutes les explications d'un principe simple, c'est que l'air pur, l'air vital, est composé d'un principe particulier qui lui est propre, qui en forme la base, et que j'ai nommé *principe oxygène*, combiné avec la matière du feu et de la chaleur. Ce principe une fois admis, les principales difficultés de la Chimie ont paru s'évanouir et se dissiper, et tous les phénomènes se sont expliqués avec une étonnante simplicité.

Mais si tout s'explique en Chimie d'une manière satisfaisante, sans le secours du phlogistique, il est par cela seul infiniment probable que ce principe n'existe pas ; que c'est un être hypothétique, une supposition gratuite : et en effet, il est dans les principes d'une bonne logique, de ne point multiplier les êtres sans nécessité. Peut-être aurois-je pu m'en tenir à ces preuves négatives, et me contenter d'avoir prouvé qu'on rend mieux compte des phénomènes sans phlogistique qu'avec le phlogistique : mais il est temps que je m'explique d'une manière plus précise et plus formelle sur une opinion que je regarde comme une erreur funeste à la Chimie, et qui me paraît en avoir retardé considérablement les progrès par la mauvaise manière de philosopher qu'elle y a introduite.

Je prie mes Lecteurs, en commençant ce Mémoire, de se dépouiller, autant qu'il leur sera possible, de tout préjugé ; de ne voir dans les faits que ce qu'ils présentent, d'en bannir tout ce que le raisonnement y a supposé, de se transporter aux temps antérieurs à Stahl, et d'oublier pour un moment, s'il est possible, que sa théorie a existé.

Annexe n°5 : principe d'oxydation selon Lavoisier

Extrait du *Traité élémentaire de chimie présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, tome 1, d'A.-L. Lavoisier, 1789, p. 82.

CHAPITRE VII.

De la décomposition du Gaz oxygène par les métaux, & de la formation des Oxides métalliques.

LORSQUE les substances métalliques sont échauffées à un certain degré de température, l'oxygène a plus d'affinité avec elles qu'avec le calorique : en conséquence toutes les substances métalliques, si on en excepte l'or, l'argent & le platine, ont la propriété de décomposer le gaz oxygène, de s'emparer de sa base & d'en dégager le calorique. On a déjà vu plus haut comment s'opéroit cette décomposition de l'air par le mercure & par le fer ; on a observé que la première ne pouvoit être regardée que comme une combustion lente ; que la dernière au contraire étoit très-rapide & accompagnée d'une flamme brillante. S'il est nécessaire d'employer un certain degré de chaleur dans ces opérations, c'est pour écarter les unes des autres les molécules du métal, & diminuer leur affinité d'aggrégation, ou ce qui est la même chose, l'attraction qu'elles exercent les unes sur les autres.

Les substances métalliques pendant leur calcination augmentent de poids à proportion de l'oxygène qu'elles absorbent ; en même-tems elles perdent leur éclat métallique & se réduisent en une poudre terreuse. Les métaux dans cet état ne doivent point être considérés comme entièrement 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, & cet excès en général n'est pas fort considérable. Aussi les substances métalliques, en s'oxygénant dans l'air & dans le gaz oxygène, ne se convertissent-elles point en acides, comme le soufre, le phosphore & le charbon : il se forme des substances intermé-

diaires qui commencent à se rapprocher de l'état salin, mais qui n'ont pas encore acquis toutes les propriétés salines. Les anciens ont donné le nom de chaux, non-seulement aux métaux amenés à cet état, mais encore à toute substance qui avoit été exposée long-tems à l'action du feu sans se fondre. Ils ont fait en conséquence du mot *chaux* un nom générique, & ils ont confondu sous ce nom, & la pierre calcaire, qui d'un sel neutre qu'elle étoit avant la calcination, se convertit au feu en un alkali terreux, en perdant moitié de son poids, & les métaux qui s'associent par la même opération une nouvelle substance dont la quantité excède quelquefois moitié de leur poids, & qui les rapproche de l'état d'acide. Il auroit été contraire à nos principes de classer sous un même nom des substances si différentes, & sur-tout de conserver aux métaux une dénomination si propre à faire naître des idées fausses. Nous avons en conséquence pros crit l'expression de chaux métalliques, & nous y avons substitué celui d'*oxides*, du grec *ὄξυς*.

On voit d'après cela combien le langage que nous avons adopté est fécond & expressif ; un premier degré d'oxygénation constitue les oxides ; un second degré constitue les acides terminés en *eux*, comme l'acide nitreux, l'acide sulfureux ; un troisième degré constitue les acides en *ique*, tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ; enfin nous pouvons exprimer un quatrième degré d'oxygénation des substances, en ajoutant l'épithète d'*oxygéné*, comme nous l'avons admis pour l'acide muriatique oxygéné.

Lorsque les substances métalliques sont échauffées à un certain degré de température, l'oxygène a plus d'affinité avec elles qu'avec le calorique : en conséquence toutes les substances métalliques, si

on en excepte l'or, l'argent & le platine, ont la propriété de décomposer le gaz oxygène, de s'emparer de sa base & d'en dégager le calorique. On a déjà vu plus haut comment s'opérait cette décomposition de l'air par le mercure & par le fer ; on a observé que la première ne pouvait être regardée que comme une combustion lente que la dernière au contraire était très rapide & accompagnée d'une flamme brillante. S'il est nécessaire d'employer un certain degré de chaleur dans ces opérations, c'est pour écarter les unes des autres les molécules du métal, & diminuer leur affinité d'agrégation, ou ce qui est la même chose, l'attraction qu'elles exercent les unes sur les autres.

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 entièrement saturés d'oxygène, par la raison que leur action sur ce principe est balancé 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, & cet excès en général n'est pas fort considérable. Aussi les substances métalliques, en s'oxygénant dans l'air & dans le gaz oxygène ne se convertissent-elles point en acides, comme le soufre, le phosphore & le charbon : il se forme des substances intermédiaires qui commencent à se rapprocher de l'état salin mais qui n'ont pas encore acquis toutes les propriétés salines. Les anciens ont donné le nom de chaux, non-seulement aux métaux amenés à cet état, mais encore à toute substance qui avait été exposée longtemps à l'action du feu sans se fondre. Ils ont fait en conséquence du mot *chaux* un nom générique, & ils ont confondu sous ce nom, & la pierre calcaire, qui d'un sel neutre qu'elle était avant la calcination, se convertit au feu en un alkali terreux, en perdant moitié de son poids, & les métaux qui s'associent par la même opération une nouvelle substance dont la quantité excède quelquefois moitié de leur poids & qui les rapproche de l'état d'acide. Il aurait été contraire à nos principes de classer sous un même nom des substances si différentes, & surtout de conserver aux métaux une dénomination si propre à faire naître des idées fausses. **Nous avons en conséquence proscrit l'expression de chaux métalliques, & nous y avons substitué celui d'oxides du grec ὀξύς.**

On voit d'après cela combien le langage que nous avons adopté est fécond & expressif ; un premier degré d'oxygénation constitue les oxides ; un second degré constitue les acides terminés en *eux*, comme l'acide nitreux, l'acide sulfureux ; un troisième degré constitue les acides en *ique* tels que l'acide nitrique, l'acide sulfurique ; enfin nous pouvons exprimer un quatrième degré d'oxygénation des substances, en ajoutant l'épithète d'*oxygéné*, comme nous l'avons admis pour l'acide muriatique oxygéné.

Extrait du *Traité élémentaire de chimie présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, tome 2, d'A.-L. Lavoisier, 1789, p. 513.

OXIDATION DES MÉTAUX. 513

§. V I.

De l'Oxidation des Métaux.

On désigne principalement par le nom de calcination ou oxidation, une opération dans laquelle les métaux exposés à un certain degré de chaleur se convertissent en oxides, en absorbant l'oxygène de l'air. Cette combinaison se fait en raison de ce que l'oxygène a plus d'affinité, du moins à un certain degré de température, avec les métaux, qu'il n'en a avec le calorique. En conséquence le calorique devient libre & se dégage : mais comme l'opération, lorsqu'elle se fait dans l'air commun, est successive & lente, le dégagement du calorique est peu sensible. Il n'en est pas de même, lorsque la calcination s'opère dans le gaz oxygène ; elle se fait alors d'une manière beaucoup plus rapide, elle est souvent accompagnée de chaleur & de lumière ; en sorte qu'on ne peut douter que les substances métalliques ne soient de véritables corps combustibles.

On désigne principalement par le nom de calcination ou oxidation, une opération dans laquelle les métaux exposés à un certain degré de chaleur se convertissent en oxides, en absorbant l'oxygène de l'air. Cette combinaison se fait en raison de ce que l'oxygène a plus d'affinité, du moins à un certain degré de température, avec les métaux, qu'il n'en a avec le calorique. En conséquence le calorique devient libre & se dégage mais comme l'opération, lorsqu'elle se fait dans l'air commun, est successive & lente, le dégagement du calorique est peu sensible. Il n'en est pas de même lorsque la calcination s'opère dans le gaz oxygène elle se fait alors d'une manière beaucoup plus rapide, elle est souvent accompagnée de chaleur & de lumière ; en sorte qu'on ne peut douter que les substances métalliques ne soient de véritables corps combustibles.

Annexe n°6 : principe de réduction selon Lavoisier

Extrait du *Traité élémentaire de chimie présenté dans un ordre nouveau et d'après les découvertes modernes*, tome 1, d'A.-L. Lavoisier, 1789, p. 206.

Toutes les réductions ou revivifications métalliques ne sont que des opérations de ce genre : elles ne sont autre chose que des oxygénations du charbon par un oxide métallique quelconque. Le charbon combiné avec l'oxygène & avec du calorique, s'échappe sous forme de gaz acide carbonique, & le métal reste pur & revivifié.

Toutes les réductions ou revivifications métalliques ne sont que des opérations de ce genre : elles ne sont autre chose que des oxygénations du charbon par un oxide métallique quelconque. Le charbon combiné avec l'oxygène et avec du calorique, s'échappe sous forme de gaz acide carbonique, et le métal reste pur et revivifié.