

ANNALES SCIENTIFIQUES DE L'É.N.S.

GAY-LUSSAC

Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres

Annales scientifiques de l'É.N.S. 3^e série, tome 3 (1886), p. 89-106

<http://www.numdam.org/item?id=ASENS_1886_3_3__89_0>

© Gauthier-Villars (Éditions scientifiques et médicales Elsevier), 1886, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la revue « Annales scientifiques de l'É.N.S. » (<http://www.elsevier.com/locate/ansens>) implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques
<http://www.numdam.org/>

MÉMOIRE

SUR LA

COMBINAISON DES SUBSTANCES GAZEUSES

LES UNES AVEC LES AUTRES,

PAR M. GAY-LUSSAC.

Lu à la Société philomathique le 31 décembre 1808 ⁽¹⁾.

Les corps possèdent, à l'état solide, liquide ou gazeux, des propriétés qui sont indépendantes de la force de cohésion ; mais ils en ont aussi d'autres qui paraissent modifiées par cette force très variable dans son intensité et qui dès lors ne suivent plus aucune loi régulière. La même compression appliquée à toutes les substances solides ou liquides produirait une diminution de volume différente pour chacune d'elles, tandis qu'elle serait égale pour tous les fluides élastiques. De même la chaleur dilate tous les corps ; mais les dilatations des liquides et des solides n'ont offert jusqu'à présent aucune loi régulière, et il n'y a encore que celles des fluides élastiques qui soient égales et indépendantes de la nature de chaque gaz. L'attraction des molécules dans les solides et les liquides est donc la cause qui modifie leurs propriétés particulières, et il paraît que ce n'est que lorsqu'elle est entièrement détruite, comme dans les gaz, que les corps, se trouvant placés dans des circonstances semblables, présentent des lois simples et régulières.

⁽¹⁾ Ce Mémoire a été publié au t. II, p. 207-234, des *Mémoires de Physique et de Chimie de la Société d'Arcueil*, Société composée de Laplace, C.-L. Berthollet, Biot, Gay-Lussac, Humboldt, Thenard, de Candolle, Collet-Descostils, A.-B. Berthollet, Malus.

Je vais du moins faire connaître des propriétés nouvelles dans les gaz, dont les effets sont réguliers, en prouvant que ces substances se combinent entre elles dans des rapports très simples, et que la contraction de volume qu'elles éprouvent par la combinaison suit aussi une loi régulière. J'espère donner par là une preuve de ce qu'ont avancé des chimistes très distingués, qu'on n'est peut-être pas très éloigné de l'époque à laquelle on pourra soumettre au calcul la plupart des phénomènes chimiques.

C'est une question très importante en elle-même et agitée entre les chimistes de savoir si les combinaisons se font dans toutes sortes de proportions. M. Proust, qui paraît avoir fixé le premier son attention sur cet objet, admet que les métaux ne sont susceptibles que de deux degrés d'oxydation, un *minimum* et un *maximum*; mais, entraîné par une théorie séduisante, il s'est vu forcé d'admettre des principes contraires à la Physique pour ramener à deux oxydes tous ceux que présente quelquefois le même métal. M. Berthollet pense, au contraire, d'après des considérations générales et des expériences qui lui appartiennent, que les combinaisons se font toujours dans des proportions très variables, à moins qu'elles ne soient déterminées par des causes particulières, telles que la cristallisation, l'insolubilité ou l'élasticité. Enfin M. Dalton a émis l'idée que les combinaisons entre deux corps se font de manière qu'un atome de l'un s'unisse à un atome de l'autre, ou à deux, ou à trois, ou à un plus grand nombre ⁽¹⁾. Il résulterait de cette manière d'envisager les combinaisons qu'elles se font dans des proportions constantes, sans qu'il y en ait d'intermédiaires, et, sous ce rapport, la théorie de M. Dalton se rapprocherait de celle de M. Proust; mais M. Berthollet l'a déjà fortement combattue dans l'Introduction qu'il a faite à la Chimie de M. Thomson, et nous verrons, en effet, qu'elle n'est pas entièrement exacte. Tel est l'état de la question maintenant agitée; elle est bien loin d'être résolue, mais j'espère que les faits que je vais énoncer et qui avaient entièrement échappé à l'attention des chimistes concourront à l'éclaircir.

(1) M. Dalton a été conduit à cette idée par des considérations systématiques, et on voit, par son Ouvrage *New System of chemical Philosophy*, p. 213, et par celui de M. Thomson. t. VI, que ses recherches n'ont point de rapport avec les miennes.

Soupçonnant, d'après le rapport exact de 100 de gaz oxygène à 200 de gaz hydrogène, que nous avions déterminé, M. Humboldt et moi, pour les proportions de l'eau, que les autres gaz pouvaient aussi se combiner dans des rapports simples, j'ai fait les expériences suivantes. J'ai préparé les gaz fluoborique ⁽¹⁾, muriatique et carbonique, et je les ai combinés successivement avec le gaz ammoniacal; 100 parties de gaz muriatique saturent précisément 100 parties de ce dernier gaz, et le sel qui en résulte est parfaitement neutre, soit que l'on mette l'un ou l'autre des deux gaz en excès. Le gaz fluoborique s'unit, au contraire, en deux proportions avec le gaz ammoniacal. Lorsqu'on met le gaz alcalin le premier dans le tube gradué et qu'on y fait passer ensuite l'autre gaz, on trouve qu'il se condense un volume égal de l'un et de l'autre, et que le sel formé est neutre. Mais, si l'on commence par mettre le gaz ammoniacal dans le tube et qu'on y fasse arriver ensuite bulle à bulle le gaz fluoborique, le premier se trouvera alors en excès par rapport au second, et il en résultera un sel avec excès de base, composé de 100 de gaz fluoborique et 200 de gaz ammoniacal.

Si l'on met le gaz carbonique avec le gaz ammoniacal en le faisant passer dans le tube tantôt le premier et tantôt le second, il se forme toujours un sous-carbonate ⁽²⁾ composé de 100 parties de gaz carbonique et de 200 de gaz ammoniacal. Cependant on peut prouver que le carbonate d'ammoniaque neutre serait composé de volumes égaux de chacun de ses composants. M. Berthollet, qui a analysé ce sel obtenu en faisant passer du gaz carbonique dans le sous-carbonate, a trouvé qu'il était composé en poids de 73,34 de gaz carbonique et de 26,66 de gaz ammoniacal. Or, si l'on suppose qu'il soit composé d'un volume égal de chacun de ses composants, on trouve, d'après leur pesanteur spécifique connue :

Acide carbonique.....	71,81
Ammoniaque.....	28,19
	<hr/>
	100,00

proportion qui diffère peu de la précédente.

⁽¹⁾ Nous avons donné, M. Thenard et moi, le nom de *gaz fluoborique* au gaz particulier que nous avons obtenu en distillant du fluat de chaux pur avec l'acide boracique vitreux.

⁽²⁾ C'est le composé désigné sous le nom de *carbamate d'ammoniaque*. (D. G.)

Si le carbonate d'ammoniaque neutre pouvait se former par le mélange du gaz carbonique et du gaz ammoniacal, il s'absorberait donc autant d'un gaz que de l'autre; et puisqu'on ne peut l'obtenir qu'au moyen de l'eau, il faut en conclure que c'est l'affinité de ce liquide qui concourt avec celle de l'ammoniaque pour vaincre l'élasticité de l'acide carbonique et que le carbonate d'ammoniaque neutre ne peut exister qu'au moyen de l'eau.

Ainsi, l'on doit conclure que les gaz muriatique, fluoborique et carbonique prennent exactement un volume de gaz ammoniacal semblable au leur, pour former des sels neutres, et que les deux derniers en prennent le double pour former des *sous-sels*. Il est très remarquable de voir des acides aussi différents les uns des autres neutraliser un volume de gaz ammoniacal égal au leur, et, d'après cela, il est permis de soupçonner que, si tous les acides et tous les alcalis pouvaient être obtenus à l'état gazeux; la neutralité résulterait de la combinaison de volumes égaux d'acide et d'alcali.

Il n'est pas moins remarquable que, soit qu'on obtienne un sel neutre ou un *sous-sel*, leurs éléments se combinent dans des rapports simples qui doivent être considérés comme des limites de leurs proportions. D'après cela, en admettant la pesanteur spécifique de l'acide muriatique, que nous avons déterminée M. Biot et moi ⁽¹⁾, et celles des gaz carbonique et ammoniacal données par MM. Biot et Arago, on trouve que le muriate d'ammoniaque sec est composé de

Ammoniaque.....	100,0	ou	38,35
Acide muriatique.....	160,7		<u>61,65</u>
			100,00

proportion qui s'éloigne beaucoup de celle de M. Berthollet :

Ammoniaque.....	100
Acide.....	210

On trouve de même que le sous-carbonate d'ammoniaque contient

Ammoniaque.....	100,0	ou	43,98
Acide carbonique.....	127,3		<u>56,02</u>
			100,00

(¹) Comme le gaz muriatique contient le quart de son poids d'eau, il ne faut prendre pour l'acide muriatique réel que les trois quarts de sa densité.

et le carbonate neutre

Ammoniaque.....	100,0	ou	28,19
Acide carbonique.....	254,6		71,81
			<hr/> 100,00

Il est facile, d'après les résultats précédents, de connaître les rapports de capacité des acides fluoborique, muriatique et carbonique; car, puisque ces trois gaz saturent le même volume de gaz ammoniacal, leurs capacités seront entre elles en raison inverse de leurs densités, lorsqu'on aura fait la correction due à l'eau contenue dans l'acide muriatique.

On pourrait conclure déjà que les gaz se combinent entre eux dans des rapports très simples; mais je vais en donner encore de nouvelles preuves.

D'après les expériences de M. Amédée Berthollet, l'ammoniaque est composée en volume de

Gaz azote.....	100
Gaz hydrogène.....	300

J'ai trouvé (1^{er} vol. de la *Société d'Arcueil*) que l'acide sulfurique est composé de

Gaz sulfureux.....	100
Gaz oxygène.....	50

Lorsqu'on enflamme un mélange de 50 parties de gaz oxygène et de 100 de gaz oxide de carbone, provenant de la distillation de l'oxide de zinc et du charbon fortement calciné, ces deux gaz sont détruits et remplacés par 100 parties de gaz acide carbonique; par conséquent, l'acide carbonique peut être considéré comme composé de

Gaz oxide de carbone.....	100
Gaz oxygène.....	50

M. Davy, en faisant l'analyse des diverses combinaisons de l'azote avec l'oxygène, a trouvé, en poids, les proportions suivantes :

	Azote.	Oxygène.
Gaz oxide d'azote.....	63,30	36,70
Gaz nitreux.....	44,05	55,95
Acide nitrique.....	29,50	70,50

En réduisant ces proportions en volumes, on trouve pour le

	Gaz azote.	Gaz oxygène.
Gaz oxide d'azote	100	49,5
Gaz nitreux	100	108,9
Acide nitrique	100	204,7

La première et la dernière de ces proportions diffèrent peu de celles de 100 à 50 et de 100 à 200; il n'y a que la deuxième qui s'écarte un peu de celle de 100 à 100. La différence n'est cependant pas très grande, et elle est telle qu'on pourrait l'attendre dans de semblables expériences; mais je me suis assuré qu'elle est entièrement nulle. En brûlant la nouvelle substance combustible de la potasse dans 100 parties en volume de gaz nitreux, il est resté exactement 50 de gaz azote, dont le poids retranché de celui du gaz nitreux, déterminé avec beaucoup de soin par M. Bérard à Arcueil, donne pour résultat que ce dernier gaz est composé en volume de parties égales d'azote et d'oxygène.

On doit donc admettre, pour les proportions en volume des combinaisons de l'azote avec l'oxygène :

	Gaz azote.	Gaz oxygène.
Gaz oxide d'azote	100	50
Gaz nitreux	100	100
Acide nitrique	100	200

D'après mes expériences, qui diffèrent très peu de celles de M. Che-
nevix, l'acide muriatique oxygéné est composé en poids de

Oxygène	22,92
Acide muriatique	77,08

En convertissant ces quantités en volume, on trouve que l'acide
muriatique oxygéné est formé de

Gaz muriatique	300,0
Gaz oxygène	103,2

proportion qui diffère peu de

Gaz muriatique	300
Gaz oxygène	100 (1)

(1) Dans la proportion en poids de l'acide muriatique oxygéné, l'acide muriatique est supposé privé d'eau, tandis que dans celle en volume il est supposé combiné avec un quart

Ainsi il me paraît évident que tous les gaz en agissant les uns sur les autres se combinent toujours dans les rapports les plus simples, et nous avons vu, en effet, dans tous les exemples précédents, que le rapport de combinaison est de 1 à 1, de 1 à 2 ou de 1 à 3. Il est bien important d'observer que, lorsque l'on considère les poids, il n'y a aucun rapport simple et fini entre les éléments d'une première combinaison : ce n'est que lorsqu'il y en a une seconde entre ces mêmes éléments que la nouvelle proportion de celui qui a été ajouté est un multiple de la première. Les gaz, au contraire, dans telles proportions qu'ils puissent se combiner, donnent toujours lieu à des composés dont les éléments, en volume, sont des multiples des uns des autres.

Non seulement les gaz se combinent dans des proportions très simples, comme on vient de le voir, mais encore la contraction apparente de volume qu'ils éprouvent par la combinaison a aussi un rapport simple avec le volume des gaz ou plutôt avec celui de l'un d'eux.

J'ai dit, d'après M. Berthollet, que 100 parties de gaz oxide de carbone, provenant de la distillation de l'oxide de zinc et du charbon fortement calciné, produisent 100 parties de gaz carbonique en se combinant avec 50 de gaz oxigène. Il résulte de là que la contraction apparente des deux gaz est précisément de tout le volume du gaz oxigène ajouté. La densité du gaz carbonique est donc égale à celle du gaz oxide de carbone, plus la moitié de celle du gaz oxigène : ou, inversement, la densité du gaz oxide de carbone est égale à celle du gaz carbonique, moins la moitié de celle du gaz oxigène. D'après cela, et en prenant la densité de l'air pour unité, on trouve que celle du gaz oxide de carbone est 0,9678 au lieu de 0,9569 que M. Cruicks-

de son poids d'eau, que depuis la lecture de ce Mémoire nous avons démontré, M. Thenard et moi, être absolument nécessaire à son état gazeux. Mais, comme le rapport simple de 300 d'acide à 100 d'oxigène ne peut être dû au hasard, il faudrait en conclure que l'eau, en se combinant avec l'acide muriatique sec, pour former le gaz muriatique ordinaire, ne change pas sensiblement sa pesanteur spécifique. On serait conduit à la même conclusion par cette considération que la pesanteur spécifique de l'acide muriatique oxigéné qui, d'après nos expériences, ne contient point d'eau, est exactement la même que celle obtenue en ajoutant la densité du gaz oxigène à trois fois celle du gaz muriatique, et en prenant la moitié de cette somme. Nous avons aussi trouvé, M. Thenard et moi, que le gaz muriatique oxigéné contient précisément la moitié de son volume de gaz oxigène, et qu'il peut détruire, par conséquent, un volume d'hydrogène égal au sien.

hanks avait déterminée par l'expérience. On sait, d'ailleurs, qu'un volume donné de gaz oxygène produit un volume égal d'acide carbonique; par conséquent le gaz oxygène, en formant avec le charbon le gaz oxide de carbone, double de volume, de même que le gaz carbonique en passant sur du charbon rouge. Le gaz oxygène produisant un volume égal de gaz carbonique et la pesanteur de ce dernier étant bien connue, il est facile d'en conclure la proportion de ses éléments. C'est ainsi qu'on trouve que le gaz carbonique est composé de

Carbone	27,38
Oxygène	72,62

et le gaz oxide de carbone de

Carbone	42,99
Oxygène	57,01

En suivant une marche analogue, on trouve de même que, si le soufre prend 100 parties d'oxygène pour produire l'acide sulfureux, il en prend 150 pour produire l'acide sulfurique. En effet, d'après les expériences de MM. Klaproth, Bucholz et Richter, l'acide sulfurique est composé, en poids, de 100 de soufre et 138 d'oxygène.

D'un autre côté, l'acide sulfurique est composé de deux parties en volume de gaz sulfureux et de 1 de gaz oxygène. Par conséquent, le poids d'une certaine quantité d'acide sulfurique doit être le même que celui de 2 parties d'acide sulfureux et de 1 de gaz oxygène, c'est-à-dire $2 \times 2,265$, plus $1,10359 = 5,63359$; attendu que, d'après Kirwan, le gaz sulfureux pèse 2,265, la densité de l'air étant prise pour unité. Mais, d'après la proportion de 100 de soufre à 138 d'oxygène, cette quantité renferme 3,26653 d'oxygène, et si l'on en retranche 1,10359, il restera 2,16294 pour le poids de l'oxygène renfermé dans 2 parties d'acide sulfureux ou 1,08147 pour celui de l'oxygène renfermé dans 1 partie.

Or, comme cette dernière quantité ne diffère que de 2 centièmes de 1,10359 qui représente le poids d'une partie de gaz oxygène, il faut en conclure que le gaz oxygène, en se combinant avec le soufre pour former le gaz sulfureux, n'éprouve qu'une diminution de volume d'un cinquantième, et qu'elle serait probablement nulle si les données dont

je me suis servi étaient plus exactes. Dans cette dernière supposition, et d'après la pesanteur spécifique du gaz sulfureux de Kirwan, on trouverait que cet acide est composé de

Soufre	100,00
Oxigène	95,02

Mais si, en partant des proportions précédentes de l'acide sulfurique, on admet, comme cela paraît probable, que 100 de gaz sulfureux renferment 100 de gaz oxigène, et qu'il faut leur en ajouter encore 50 pour les convertir en acide sulfurique, on obtiendra, pour les proportions de l'acide sulfureux,

Soufre	100,00
Oxigène	92,00

Sa pesanteur spécifique, calculée dans ces mêmes suppositions et rapportée à celle de l'air serait 2,30314 au lieu de 2,2650 que M. Kirwan a trouvée directement ⁽¹⁾.

Le phosphore a les plus grands rapports avec le soufre, attendu qu'ils ont à peu près l'un et l'autre la même pesanteur spécifique. Par conséquent le phosphore doit prendre deux fois plus d'oxigène pour devenir acide phosphoreux que pour passer de cet état à celui d'acide phosphorique. Et puisque ce dernier est composé, d'après Rose, de

Phosphore	100,0
Oxigène	114,0

(1) Il serait nécessaire, pour faire disparaître ces différences, de faire de nouvelles expériences sur la densité du gaz sulfureux, sur la combinaison directe du gaz oxigène avec le soufre, pour voir s'il y a contraction, et sur la combinaison du gaz sulfureux avec le gaz ammoniacal. J'ai trouvé, à la vérité, en chauffant du cinabre dans du gaz oxigène, que 100 parties de ce gaz ne produisent que 93 de gaz sulfureux. Il m'a semblé aussi qu'il fallait moins de gaz sulfureux que de gaz ammoniacal pour obtenir un sel neutre. Mais, comme ces expériences n'ont pas été faites dans des circonstances convenables, surtout la dernière qui ne peut être faite qu'au moyen de l'eau, le gaz sulfureux se décomposant et laissant précipiter du soufre aussitôt qu'il est mêlé avec le gaz ammoniacal, je me propose, avant d'en tirer aucune conséquence, de les reprendre et d'en déterminer exactement toutes les circonstances. Cela est d'autant plus nécessaire que, le gaz sulfureux étant bien connu dans ses proportions, on pourra s'en servir pour analyser le gaz hydrogène sulfuré.

il s'ensuit que l'acide phosphoreux doit contenir

Phosphore.....	100,0
Oxigène.....	76,0

Nous avons vu que 100 parties de gaz azote prennent 50 parties de gaz oxigène pour former le gaz oxide d'azote, et 100 parties de gaz oxigène pour former le gaz nitreux. Dans le premier cas, la contraction est un peu plus forte que le volume du gaz oxigène ajouté; car la pesanteur spécifique du gaz oxide d'azote, calculée dans cette hypothèse, est 1,52092, tandis que celle donnée par M. Davy est 1,61414. Mais il est aisé de faire voir, par des expériences de M. Davy, que la contraction apparente est précisément de tout le volume du gaz oxigène ajouté. En faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties de gaz hydrogène et de 97,5 de gaz oxide d'azote, le gaz hydrogène est détruit, et il reste 102 parties de gaz azote renfermant celui qui est presque toujours mêlé avec le gaz hydrogène, et de plus un peu de ce dernier gaz échappé à la combustion. Le résidu, toute correction faite, serait donc à peu près égal en volume au gaz oxide d'azote employé. De même, en faisant passer l'étincelle électrique à travers un mélange de 100 parties de gaz hydrogène phosphoré et de 250 de gaz oxide d'azote, il se forme de l'eau et de l'acide phosphorique, et il reste exactement 250 parties de gaz azote; preuve évidente, encore, que la contraction apparente des éléments du gaz oxide d'azote est de tout le volume du gaz oxigène ajouté. D'après cette considération, sa pesanteur spécifique rapportée à celle de l'air doit être 1,52092.

La contraction apparente des éléments du gaz nitreux paraît, au contraire, nulle. Si l'on admet, en effet, comme je l'ai fait voir, qu'il est composé de parties égales de gaz oxigène et de gaz azote, on trouve que sa densité, calculée dans l'hypothèse où il n'y aurait aucune condensation de volume, est 1,036, tandis que celle déterminée directement est 1,038.

Saussure a trouvé que la densité de la vapeur de l'eau est à celle de l'air comme 10 est à 14. En supposant que la contraction de volume des deux gaz soit seulement de tout le volume du gaz oxigène ajouté, on trouve, au lieu de ce rapport, celui de 10 à 16. Cette différence et l'autorité d'un physicien aussi distingué que Saussure

sembleraient faire rejeter la supposition que je viens de faire ; mais voici plusieurs circonstances qui la rendent très probable. Elle a d'abord pour elle une très forte analogie ; en second lieu, M. Tralès a trouvé, par des expériences directes, que le rapport de la densité de la vapeur de l'eau à celle de l'air est de 10 à 14,5, au lieu de 10 à 14. En troisième lieu, quoiqu'on ne connaisse pas très exactement le volume qu'occupe l'eau en passant à l'état élastique, on sait, d'après les expériences de M. Watt, qu'un pouce cube d'eau produit à peu près un pied cube de vapeur, c'est-à-dire un volume 1728 fois plus grand. Or, en admettant le rapport de Saussure, on trouve seulement 1488 pour le volume qu'occupe l'eau lorsqu'elle est en vapeur, et, en admettant celui de 10 à 16, on aurait 1700,6. Enfin la réfraction de la vapeur aqueuse, calculée dans l'hypothèse de 10 à 14, est un peu plus forte que celle donnée par l'observation, mais celle calculée en adoptant le rapport 10 à 16 concilie beaucoup mieux les résultats de la théorie et de l'expérience. Voilà donc plusieurs considérations qui rendent très probable le rapport de 10 à 16.

Le gaz ammoniacal est composé en volume de 3 parties de gaz hydrogène et de 1 de gaz azote, et sa densité comparée à celle de l'air est 0,596 ; mais, si l'on suppose que la contraction apparente soit de la moitié du volume total, on trouve 0,594 pour sa densité. Ainsi il est démontré, par cet accord presque parfait, que la contraction apparente de ses éléments est précisément de la moitié du volume total ou plutôt du double de celui de l'azote.

J'ai prouvé précédemment que le gaz muriatique oxigéné était composé de 300 parties de gaz muriatique et de 100 de gaz oxigène. En admettant que la contraction apparente des deux gaz soit de la moitié du volume total, on trouve pour sa densité 2,468, et par l'expérience 2,470. Je me suis aussi assuré par plusieurs expériences que les proportions de ses éléments sont telles, qu'il forme des sels neutres avec les métaux. Par exemple, si l'on fait passer du gaz muriatique oxigéné sur du cuivre, il se forme du muriate vert légèrement acide, et il se précipite un peu d'oxide de cuivre, parce que ce sel ne peut pas être obtenu parfaitement neutre. Il suit de là que dans tous les muriates, comme dans l'acide muriatique oxigéné, l'acide réduit en volume est triple de l'oxigène. Il en serait de même des carbonates et des fluates

dont les acides, sous des volumes égaux, ont la même capacité de saturation que l'acide muriatique.

On voit donc, par ces divers exemples, que la contraction qu'éprouvent deux gaz en se combinant suit un rapport à peu près exact avec leur volume, ou plutôt avec celui de l'un deux. Il n'existe, en effet, que de très petites différences entre les densités des composés obtenues par le calcul et celles que donne l'expérience, et il est probable qu'en se livrant à de nouvelles recherches on les verrait disparaître complètement.

En se rappelant cette grande loi de l'affinité chimique, que toute combinaison donne lieu à un rapprochement des molécules élémentaires, on conçoit difficilement pourquoi le gaz oxide de carbone est plus léger que le gaz oxygène. C'est même la principale raison sur laquelle s'est appuyé M. Berthollet pour admettre l'existence de l'hydrogène dans ce gaz et expliquer par là sa faible densité. Mais il me semble que la difficulté provient de ce que l'on suppose que le rapprochement des molécules élémentaires est représenté dans les gaz par la diminution de volume qu'ils éprouvent en se combinant. Cette supposition n'est pas toujours vraie, et l'on pourrait citer plusieurs combinaisons gazeuses dont les molécules constituantes seraient très rapprochées, quoique la diminution de volume fût nulle, et qu'il y eût même dilatation. Tel est le gaz nitreux considéré comme formé directement de gaz azote et de gaz oxygène, ou de ce dernier et de gaz oxide d'azote. Dans le premier cas, il n'y a point diminution de volume et dans le second il y aurait au contraire dilatation, puisque 100 parties de gaz oxide d'azote et 50 de gaz oxygène en produiraient 200 de gaz nitreux. On sait encore que le gaz carbonique représente exactement un volume égal de gaz oxygène, et que l'affinité qui réunit ses éléments est très forte. Cependant, si l'on admettait que la condensation des éléments a un rapport immédiat avec la condensation de volume, on en conclurait, à la vérité contre l'expérience, qu'elle est nulle. Autrement il faudrait supposer que si le carbone était à l'état gazeux, il se combinerait à volume égal, ou dans toute autre proportion, avec l'oxygène, et qu'alors la condensation apparente serait de tout le volume du carbone gazeux. Mais si l'on fait cette supposition pour l'acide carbonique, on peut aussi la faire pour le gaz oxide de carbone, en admettant, par

exemple, que 100 parties de carbone gazeux, en se combinant avec 50 de gaz oxygène, en produiraient 100 de ce gaz. Quoi qu'il en soit de ces suppositions qui ne peuvent servir qu'à faire concevoir que le gaz oxygène peut produire un composé plus léger que lui, en se combinant avec un corps solide, on doit admettre, comme vérité fondée sur un très grand nombre d'observations, que la condensation qu'éprouvent les molécules de deux corps qui se combinent, particulièrement de deux gaz, n'a point de rapport immédiat avec la condensation de volume, puisqu'on voit souvent que, pendant que l'une est très forte, l'autre est très faible ou même nulle.

L'observation que les combustibles gazeux se combinent avec le gaz oxygène dans les rapports simples de 1 à 1, de 1 à 2, de 1 à $\frac{1}{2}$, peut nous conduire à déterminer la densité des vapeurs des corps combustibles, ou au moins à approcher beaucoup de cette détermination. Si l'on suppose, en effet, tous les corps combustibles à l'état gazeux, un volume déterminé de chacun d'eux absorberait un volume égal d'oxygène, ou le double ou seulement la moitié. Et comme on connaît la proportion d'oxygène que prend chaque corps combustible à l'état solide ou liquide, il suffit de convertir l'oxygène en volume et d'y convertir aussi le combustible, d'après la condition que sa vapeur soit égale au volume du gaz oxygène, ou au double, ou à la moitié. Par exemple, le mercure est susceptible de deux degrés d'oxidation, et on peut comparer le premier au gaz oxide d'azote. Or, d'après MM. Fourcroy et Thenard, 100 parties de mercure en absorbent 4,16 qui, réduites en gaz, occuperaient un espace représenté par 8,20. Ces 100 parties de mercure réduites en vapeurs devront donc occuper un espace double, c'est-à-dire, 16,40. On conclut de là que la densité de la vapeur de mercure est 12,01 fois plus dense que celle du gaz oxygène, et que le métal, en passant de l'état liquide à l'état gazeux, prend un volume 961 fois plus grand.

Je ne m'occuperai pas plus longtemps de ces déterminations, parce qu'elles ne sont fondées que sur des analogies, et que d'ailleurs il est aisé de les multiplier. Je terminerai ce Mémoire par examiner si les combinaisons se font dans des proportions constantes ou variables ; les expériences que je viens de rapporter me conduisent à la discussion de ces deux opinions.

D'après l'idée ingénieuse de M. Dalton, que les combinaisons se font d'atome à atome, les divers composés que deux corps peuvent former seraient produits par la réunion d'une molécule de l'un avec une molécule de l'autre, ou avec deux ou avec un plus grand nombre, mais toujours sans intermédiaires. MM. Thomson et Wollaston rapportent, en effet, des expériences qui semblent confirmer cette théorie. Le premier a trouvé que le suroxalate de potasse contient deux fois plus d'acide qu'il n'en faut pour saturer l'alcali ; et le second, que le sous-carbonate de potasse contient, au contraire, deux fois plus d'alcali qu'il n'en faudrait pour saturer l'acide.

Les résultats nombreux que j'ai fait connaître dans ce Mémoire sont aussi très favorables à cette théorie. Mais M. Berthollet, qui pense que les combinaisons se font d'une manière continue, cite pour preuve de son opinion les sulfates acides, le verre, les alliages et les mélanges de divers liquides, composés tous très variables dans leurs proportions, et il insiste principalement sur l'identité de la force qui produit les combinaisons chimiques et les dissolutions.

Ces deux opinions ont donc chacune en leur faveur un très grand nombre de faits ; mais, quoique entièrement opposées en apparence, il est aisé de les concilier.

Il faut d'abord admettre, avec M. Berthollet, que l'action thermique s'exerce indéfiniment d'une manière continue entre les molécules des corps, quels que soient leur nombre et leur rapport, et que, en général, on peut obtenir des composés à proportions très variables. Mais ensuite, il faut admettre en même temps qu'outre l'insolubilité, la cohésion et l'élasticité qui tendent à produire des combinaisons dans des proportions fixes, l'action chimique s'exerce plus puissamment lorsque les éléments sont entre eux dans des rapports simples, ou dans des proportions multiples les unes des autres, et qu'elle produit alors des composés qui se séparent plus aisément. On concilie de cette manière les deux opinions, et l'on maintient cette grande loi chimique : que toutes les fois que deux substances sont en présence l'une de l'autre, dans leur sphère d'activité, elles agissent par leurs masses et donnent en général des composés à proportions très variables, à moins que ces proportions ne soient déterminées par des circonstances particulières.

Conclusion.

J'ai fait voir dans ce Mémoire que les combinaisons des substances gazeuses, les unes avec les autres, se font toujours dans les rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est 1 ou 2 ou au plus 3. Ces rapports de volume ne s'observent point dans les substances solides et liquides, ou lorsqu'on considère les poids, et ils sont une nouvelle preuve que ce n'est effectivement qu'à l'état gazeux que les corps sont placés dans les mêmes circonstances et qu'ils présentent des lois régulières. Il est remarquable de voir que le gaz ammoniacal neutralise exactement un volume semblable au sien des acides gazeux, et il est probable que si les acides et les alcalis étaient à l'état élastique, ils se combineraient tous à volume égal pour produire des sels neutres. La capacité de saturation des acides et des alcalis, mesurée par les volumes, serait donc la même, et ce serait peut être la vraie manière de l'évaluer. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un deux, et cette propriété est encore particulière aux substances gazeuses ⁽¹⁾.

Lettre de M. AMPÈRE à M. le comte BERTHOLLET, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition respective des molécules dont leurs parties intégrantes sont composées ⁽²⁾.

MONSIEUR LE COMTE,

Vous savez que, depuis longtemps, l'importante découverte de M. Gay-Lussac sur les proportions simples qu'on observe entre les volumes d'un gaz com-

⁽¹⁾ On a jugé utile de réimprimer, à la suite du Mémoire de Gay-Lussac, la partie de la Lettre à Berthollet, dans laquelle Ampère formule la célèbre hypothèse sur la constitution des gaz. (D. G.).

⁽²⁾ *Annales de Chimie*, t. XC, p. 43; 30 avril 1814.

posé et ceux des gaz composants m'a fait naître l'idée d'une théorie qui explique non seulement les faits découverts par cet habile chimiste et les faits analogues observés depuis, mais qui peut encore s'appliquer à la détermination des proportions d'un grand nombre d'autres composés qui, dans les circonstances ordinaires, n'affectent point l'état gazeux.

Le Mémoire dans lequel j'expose cette théorie avec tous les détails nécessaires est presque terminé; mais, comme des occupations d'un autre genre ne me permettent pas d'y travailler actuellement, je m'empresse de répondre au désir que vous m'avez manifesté de le connaître, en vous en présentant un extrait.

Des conséquences déduites de la théorie de l'attraction universelle, considérée comme cause de la cohésion, et la facilité avec laquelle la lumière traverse les corps transparents ont conduit les physiciens à penser que les dernières molécules des corps étaient tenues par les forces attractives et répulsives qui leur sont propres, à des distances comme infiniment grandes relativement aux dimensions de ces molécules.

Dès lors leurs formes, qu'aucune observation directe ne peut d'ailleurs nous faire connaître, n'ont plus aucune influence sur les phénomènes que présentent les corps qui en sont composés, et il faut chercher l'explication de ces phénomènes dans la manière dont ces molécules se placent les unes à l'égard des autres pour former ce que je nomme une *particule*.

D'après cette notion, on doit considérer une particule comme l'assemblage d'un nombre déterminé de molécules dans une situation déterminée, renfermant entre elles un espace incomparablement plus grand que le volume des molécules; et, pour que cet espace ait trois dimensions comparables entre elles, il faut qu'une particule réunisse au moins quatre molécules. Pour exprimer la situation respective des molécules dans une particule, il faut concevoir, par les centres de gravité de ces molécules, auxquels on peut les supposer réduites, des plans situés de manière à laisser d'un même côté toutes les molécules qui se trouvent hors de chaque plan. En supposant qu'aucune molécule ne soit renfermée dans l'espace compris entre ces plans, cet espace sera un polyèdre dont chaque molécule occupera un sommet, et il suffira de nommer ce polyèdre pour exprimer la situation respective dont se compose une particule. Je donnerai à ce polyèdre le nom de *forme représentative de la particule*.

Les corps cristallisés étant formés par la juxtaposition régulière des particules, la division mécanique y indiquera des plans parallèles aux faces de ce polyèdre; mais elle pourra en indiquer d'autres résultant des diverses lois de décroissement: rien n'empêche d'ailleurs que ceux-ci ne soient souvent plus faciles à obtenir qu'une partie des premiers, et dès lors la division mécanique peut bien fournir des conjectures, mais seulement des conjectures, pour la détermination des formes représentatives. Il est un autre moyen de connaître

ces formes ; c'est de déterminer, par le rapport des composants d'un corps, le nombre des molécules qui se trouvent dans chaque particule de ce corps. Je suis parti, pour cela, de la supposition que, dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules soient séparées et écartées les unes des autres par la force expansive du calorique à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité et de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression que supporte le gaz, et qu'à des pressions et des températures égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz ⁽¹⁾. Quelles que soient les raisons théoriques qui me semblent l'appuyer, on peut ne la considérer que comme une hypothèse ; mais, en comparant les conséquences qui en sont une suite nécessaire avec les phénomènes ou les propriétés que nous observons, si elle s'accorde avec tous les résultats connus de l'expérience, si l'on en déduit des conséquences qui se trouvent confirmées par des expériences ultérieures, elle pourra acquérir un degré de probabilité qui approchera de ce qu'on nomme en Physique la *certitude*. En la supposant admise, il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particule de deux composants. Le gaz nitreux contenant par exemple la moitié de son volume en oxygène et la moitié en azote, il s'ensuit qu'une particule de gaz nitreux est formée par la réunion de la moitié d'une particule d'oxygène et de la moitié d'une particule d'azote ; le gaz formé par la combinaison du chlore et de l'oxide de carbone contenant des volumes de ces deux gaz qui sont égaux au sien, une de ses particules est formée par la réunion d'une particule de chlore et d'une particule d'oxide de carbone ; l'eau en vapeur contenant, d'après les belles expériences de M. Gay-Lussac, un volume égal d'hydrogène et la moitié de son volume en oxygène, une de ses particules sera composée d'une particule entière d'hydrogène et de la moitié d'une particule d'oxygène ; par la même raison, une particule de gaz oxide d'azote contiendra une particule entière d'azote, et la moitié d'une particule d'oxygène ; enfin un volume de gaz ammoniacal étant composé d'un demi-volume d'azote et d'un volume et demi d'hydrogène, une particule de ce gaz contiendra la moitié d'une particule d'azote et une particule et demie d'hydrogène.

Si nous admettons comme la supposition la plus simple, supposition qui me paraît d'ailleurs suffisamment justifiée par l'accord des conséquences que j'en ai déduites avec les phénomènes, que les particules de l'oxygène, de l'a-

(1) Depuis la rédaction de mon Mémoire, j'ai appris que M. Avogadro avait fait de cette dernière idée la base d'un travail sur les proportions des éléments dans les combinaisons chimiques.

zote et de l'hydrogène sont composées de 4 molécules, nous en concluons que celles du gaz nitreux sont aussi composées de 4 molécules, 2 d'oxygène et 2 d'azote ; celles du gaz oxide d'azote, de 6 molécules, 4 d'azote et 2 d'oxygène ; celles de la vapeur d'eau, de 6 molécules, 4 d'hydrogène et 2 d'oxygène, et celles du gaz ammoniacal, de 8 molécules, 6 d'hydrogène et 2 d'azote.

