

# A propos des notions d'élément et d'atome

Robert Luft

Le système de classification périodique des éléments chimiques, dont le "tableau périodique" constitue l'illustration, repose sur les notions d'élément et d'atome qui étaient initialement des concepts purement métaphysiques.

Les philosophes anciens (grecs, indiens, chinois), dans leur mode de pensée émotionnel, c'est-à-dire spéculatif et intuitif, désignaient par éléments des "matériaux sublimés, hypothétiques", c'est-à-dire des entités immatérielles souvent appelées "mythiques", qui auraient été néanmoins constitutives de toutes les substances réelles. Pour Thalès de Milet tout comme pour Héraclite d'Ephèse, il n'existait qu'un seul élément, la *Materia Prima*, auquel toute substance devait pouvoir être ramenée par des transformations ; cet élément était l'eau pour Thalès, le feu pour Héraclite. Le nombre de ces éléments s'est stabilisé à quatre (eau, air, terre, feu) à partir d'Empédocle d'Agrigente. Cette vue du monde, reprise par Aristote, a perduré jusqu'au XVII<sup>e</sup> siècle et les substances réelles étaient considérées comme formées de combinaisons en proportions déterminées de ces éléments, eux-mêmes non isolables, dépourvus de masse, mais dont certaines propriétés étaient supposées accessibles aux sens :

- le feu caractérise le sec et le chaud,
- l'eau caractérise ce qui est humide et froid,
- l'air caractérise ce qui est chaud et humide,
- la terre caractérise ce qui est froid et sec.

Ainsi, les médecins prescrivaient des substances non pas pour leurs qualités matérielles intrinsèques, mais parce qu'elles étaient supposées contenir une part plus ou moins grande de l'un des éléments, lui-même supposé avoir une action donnée sur la maladie. Dans leur logique, il était sans conséquence de remplacer une substance par une autre n'ayant aucun lien chimique avec elle, pourvu qu'elle contienne une quantité égale ou supérieure du même élément.

En 1661, dans son ouvrage principal, *The sceptical Chymist*, Sir Robert Boyle rejette implicitement les éléments des Anciens en constatant que l'existence de ceux-ci n'est corroborée par aucune preuve matérielle ; il amorce la prééminence de la pensée rationnelle sur la pensée spéculative et conclut que "seule l'expérience est déterminante, jamais l'assertion non démontrée".

A travers ce principe, en opposition fondamentale avec la pensée scolastique qui dominait l'époque, Boyle a sorti l'étude des transformations de la matière de la voie de l'alchimie. Il ne considère plus l'expérimentation chimique sous l'angle d'idées préconçues (pour les alchimistes la matière, sous ses différents aspects, correspondait à des formes imparfaites de la pierre philosophale ou de l'élixir de longue vie, principes suprêmes que l'on cherchait à atteindre à travers les transformations chimiques considérées comme des "purifications"), mais sous celui de l'observation des résultats de l'évolution effective des substances au cours de la réaction. Boyle a défini les corps *simples* en tant que termes ulti-

mes de la *résolution des corps composés* ; mais il n'a pas vraiment établi la notion moderne d'élément chimique. Toutefois, au cours du siècle qui a suivi, les discussions résultant de son ouvrage iconoclaste ont notablement fait progresser l'idée d'une nature corpusculaire de la matière et ont conduit à l'identification de nombreux corps simples.

Au cours du siècle qui sépare Boyle de Lavoisier, la multiplication des études expérimentales aidant, on a peu à peu pris conscience de l'importance des bilans dans les opérations chimiques et considéré progressivement et définitivement les corps simples comme les entités de base d'une espèce de jeu de construction des corps composés qui sont alors formés, non plus par les quatre éléments aristotéliens dans des proportions variées et difficiles à apprécier, mais par des corps simples identifiables, présents dans des proportions mesurables avec précision.

Voici ce qu'en dit A.L. Lavoisier dans son *Traité de Chimie* (édition de 1789, pages XVIIJ et XVIIJ) : "... si, par le nom d'éléments, nous entendons désigner les molécules simples & indivisibles qui composent les corps, il est probable que nous ne les connaissons pas : que si au contraire nous attachons au nom d'éléments ou de principes des corps l'idée du dernier terme auquel parvient l'analyse, toutes les substances que nous n'avons encore pu décomposer par aucun moyen, sont pour nous des éléments ; non pas que nous puissions assurer que ces corps que nous regardons comme simples, ne soit pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes ; mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, & nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience & l'observation nous en auront fourni la preuve."

Parmi les "découvreurs" de corps simples, citons :

au XVIII<sup>e</sup> siècle : Cavendish, Scheele, Priestley, Lavoisier, Vauquelin ; au XIX<sup>e</sup> : Davy, Berzelius, Tennant, Wollaston, Mosander, Lecoq de Boisbaudran, Bunsen, Kirchhoff, Ramsay.

Corps simples connus :

avant Boyle : 14 ; à la mort de Lavoisier : 24 (et une quinzaine identifiés à travers leurs composés) ; au moment de la publication du "Tableau de Mendeleïev" : 59 ; après Ramsay (découvreur des "gaz rares") : 80 ; en 1939 (découverte par Marguerite Perey du francium, dernier élément naturel à être identifié) : 92 ; transuraniens (éléments "artificiels" isolés à partir de 1942) : 17. Soit, au total, 109 éléments chimiques à ce jour.

Depuis Boyle, le mot "élément" retrouve ainsi chez les chimistes son sens courant : partie constitutive d'une chose ou encore chacune des choses dont la combinaison, la réunion, forme une autre chose (cf. dictionnaire Robert). La poursuite de l'utilisation du vocable "élément" en lieu et place de l'expression "corps simple" à partir de cette époque relève essentiellement de l'habitude

prise, comme cela se passe encore aujourd'hui au laboratoire, où les idées les plus modernes sont souvent exprimées en des termes périmés, le travailleur scientifique rectifiant implicitement ce que le jargon parlé ou écrit véhicule d'erroné. Ce laxisme du langage est même quelquefois l'expression d'un élitisme mal compris (il fut un temps où les médecins parlaient latin devant les malades, pour les impressionner, etc.) et a toujours de graves conséquences. Il est la cause de la persistance de "représentations" erronées parmi les notions scientifiques enseignées, freine le développement des idées et suggère au public l'existence d'un véritable ésotérisme scientifique, situation préjudiciable à la formation technique, au développement de la pensée rationnelle, ainsi qu'à la compréhension et à la maîtrise de la civilisation actuelle.

Notons aussi que Dalton lui-même faisait bien la distinction entre les concepts d'élément et de corps simple (voir plus loin la citation extraite de son ouvrage *New System of Chemical Philosophy*), mais que, par une pratique regrettable, le terme "élément" continue à être employé seul pour l'un et l'autre dans la littérature chimique anglo-saxonne.

Restons-en là, pour l'instant, en ce qui concerne la discussion de la notion d'"élément" en chimie pour nous tourner vers le second concept, celui d'atome.

Déjà les philosophes grecs avaient développé l'idée d'atome (mot formé de a = racine privative et de tomein = couper), parce qu'ils considéraient qu'une subdivision de particules matérielles ne saurait être effectuée indéfiniment, toute série de partitions ayant nécessairement une limite, au-delà de laquelle ce qui est soumis à la division doit perdre au moins une partie de ses qualités.

A la mort de Lavoisier, deux principes ont guidé les chimistes. Le premier, énoncé par le maître, est celui de la conservation de la matière, fondement de la chimie quantitative. Le deuxième n'est pas une loi scientifique, mais l'idée fondamentale que tout corps composé est formé par assemblage de particules de corps simples, non décomposables.

Parmi les étapes qui ont conduit à la notion moderne d'atome, il faut citer, dans l'ordre chronologique :

- la *loi de Richter* (1792-94) des quantités équivalentes ou des **proportions réciproques** qui fixe les rapports des quantités nécessaires à la neutralisation réciproque des acides et des bases (ces rapports sont simples, eux aussi). Richter est le fondateur de la stoechiométrie. Il a aussi observé que certains corps simples pouvaient se combiner avec un autre corps simple en plusieurs proportions, cette observation a conduit à la loi des proportions multiples ;

- la *loi de Proust* (1799) ou des **proportions définies** selon laquelle les corps entrent en combinaison selon des proportions pondérales constantes ;

- la *loi de Gay-Lussac* (1802-08) ou des **proportions volumétriques** qui établit que deux corps gazeux se combinent selon des proportions volumétriques simples et que, si les produits formés sont gazeux, le rapport du volume des réactifs au volume des produits est toujours simple et entier. Ainsi, 1 volume de diazote se combine avec 3 volumes de dihydrogène (rapport 1/3) pour donner 2 volumes (4/2) de gaz ammoniac.

S'inspirant des premières études de L.J. Gay-Lussac sur les proportions volumétriques, le physicien J. Dalton entreprit, à partir de 1803, un travail parallèle sur les **proportions pondérales** des réactifs dans les transformations chimiques, ce qui l'a amené à s'intéresser à la masse relative des particules ultimes des corps et à écrire dès 1803 (document publié en 1805 seulement) :

"An enquiry into the relative weights of the ultimate particles of bodies is a subject, as far as I know, entirely new : I have lately been prosecuting this enquiry with remarkable success. The principle cannot be entered in this paper ; but I shall subjoin the results, as they appear to be ascertained by my experiments." (suit une "table des masses relatives des particules ultimes des corps gazeux et autres").

Ces travaux sur les proportions pondérales des corps simples, que Dalton désigne par "elements", ont été menés essentielle-

ment à partir des données expérimentales existantes, c'est-à-dire provenant d'autres chercheurs. La cohérence des résultats obtenus leur a donné par conséquent une assise très solide. Ils ont abouti à la *loi de Dalton* (1808) ou **loi des proportions multiples** : "lorsque deux corps simples se combinent en plusieurs proportions et que l'on suppose fixe la masse de l'un d'eux, celles de l'autre qui entrent dans les différents produits formés sont entre elles dans des rapports simples".



JOHN DALTON (1766-1844).

Archives de l'Académie des Sciences (Cl. Jean-Loup Charmet).

Les travaux de Dalton ont finalement abouti en 1808 à la publication de son ouvrage *New System of Chemical Philosophy* dont voici le passage capital, extrait du chapitre "On Chemical Synthesis" :

"Chemical analysis and synthesis go no farther than to the separation of particles one from another, and their reunion. No new creation or destruction of matter is within the reach of chemical agency. We might as well attempt to introduce a new planet into the solar system or annihilate one already in existence, as to create or destroy a particle of hydrogen ; it is one great object of this work, to shew the importance and advantage of ascertaining the relative weights of the ultimate particles, both of simple and compound bodies, the number of simple elementary particles which constitute one compound particle, and the number of less compound particles which enter into the formation of one more compound particle".

Les règles que Dalton énonce dans ce contexte sont d'une parfaite clarté et concision :

"If there are two bodies A and B, which are disposed to combine, the following is the order in which the combinations may take place, beginning with the most simple : namely,

1 atom of A + 1 atom of B = 1 atom of C, binary

1 atom of A + 2 atoms of B = 1 atom of D, ternary

2 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of E, ternary

1 atom of A + 3 atoms of B = 1 atom of F, quaternary

3 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of G, quaternary &c. &c.

The following general rules may be adopted as guides in all our investigations respecting chemical synthesis.

1st. When only one combination of two bodies can be obtained, it must be presumed to be a binary one, unless some cause appear to the contrary.

2nd. When two combinations are observed, they must be presumed to be a binary and a ternary.

3rd. When three combinations are obtained, we may expect one to be a binary, and the other two ternary.

4th. When four combinations are observed, we should expect one binary, two ternary, and one quaternary, &c.

5th. A binary compound should always be specifically heavier than the mere mixture of its two ingredients.

6th. A ternary compound should be specifically heavier than the mixture of a binary and a simple, which would, if combined, constitute it, &c.

7th. The above rules and observations equally apply, when two bodies, such as C and D, D and E, &c. are combined."

Dans ce texte, Dalton dit clairement que les masses des "particules ultimes" de deux corps simples diffèrent entre elles (à fortiori celles des corps composés). Il est le premier à exprimer nettement ce point de vue, bien que la nécessité de cette différence soit sous-jacente à la loi de Richter, énoncée quinze ans plus tôt. Ce même texte contient implicitement les lois des proportions constantes, des proportions multiples et des équivalents (ou proportions réciproques), autrement dit, les lois de Richter et de Proust énoncées plus haut.

Dalton a créé une représentation symbolique des différentes espèces chimiques ; il n'a pas été le premier à opérer de la sorte (les alchimistes utilisaient les symboles de planètes pour représenter les métaux) et son système de symboles a été rapidement supplanté par celui de J.J. Berzelius (la symbolique encore utilisée de nos jours). Mais le grand mérite de Dalton est d'avoir associé à la notion d'élément celle de symbole chimique et de masse relative invariable ; pour lui la masse relative de la particule ultime d'un corps simple est un attribut qui fait partie de la définition de ce corps simple.

Pour rendre son système plus cohérent, et en partant de la constatation que dans les composés hydrogénés la proportion massique de l'hydrogène était toujours la plus petite, Dalton a attribué à cette espèce chimique la masse atomique relative 1. A partir de cette base, il a trouvé 5.66 pour l'oxygène, 4 pour l'azote, 4.5 pour le carbone, 17 pour le soufre, 6.66 pour l'eau, 5 pour l'ammoniac, etc. (cahier de notes de Dalton du 6 septembre 1803).

Si les masses atomiques ainsi trouvées diffèrent souvent notablement de celles qui sont admises actuellement, la cause en revient malheureusement à Dalton lui-même. En effet, son erreur principale, très lourde de conséquences, a été de ne pas tenir compte des résultats de Gay-Lussac et A. von Humboldt (1805) qui avaient démontré par eudiométrie que 2 volumes d'eau étaient formés à partir de 1 volume de dioxygène + 2 volumes de dihydrogène.

Ne connaissant qu'une seule combinaison issue de l'oxygène et de l'hydrogène, Dalton a admis a priori que l'oxygène et l'hydrogène se combinaient atome à atome et a attribué à l'eau la formule HO. En opérant de la sorte, il n'a pas respecté sa règle 1 (voir ci-dessus) : "lorsque deux éléments conduisent à un seul composé, il y a lieu de présumer que celui-ci est binaire, tant qu'aucun fait n'impose une vue différente". Or, les travaux de Gay-Lussac et von Humboldt relatifs aux volumes faisaient apparaître un fait capital. Peut-être Dalton aurait-il pu éviter le piège, si à cette époque le peroxyde d'hydrogène avait été connu, mais il ne fut découvert qu'en 1818 par Thénard.

Telle qu'elle avait été énoncée, la loi de Dalton recelait d'immenses possibilités d'application et c'est probablement là qu'il faut trouver la raison pour laquelle l'erreur de ce chercheur n'a pas été relevée pendant longtemps, les réactions en phase gazeuse, où elle est le plus aisément visible, étant beaucoup moins nombreuses que celles en milieu condensé.

Il existait cependant dès ce moment (1811) un physicien qui a extrait les conclusions correctes des lois de Gay-Lussac et de Dalton. Sous le titre : "Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons", Amadeo Avogadro commence ainsi un mémoire paru dans le *Journal de Physique*, 1811, t. XXXIII, p. 58 :

"Monsieur Gay-Lussac a fait voir dans un mémoire intéressant que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume, et que lorsque le résultat de la combinaison est gazeux, son volume est aussi en rapport très simple avec celui de ses composants ; mais les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules qui se combinent, et de celui des molécules composées qui en résultent. Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forme. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard, et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques, est toujours le même à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes..."

"... En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps que l'on peut avoir à l'état gazeux, et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons : car les rapports des masses des molécules sont alors les mêmes que ceux des densités (relatives à celle de l'air prise comme valeur unité !) des différents gaz à pression et température égales et le nombre relatif des molécules dans une combinaison est donné immédiatement par le rapport des volumes des gaz qui le forment..."

Avogadro applique ces idées au cas de la formation de l'eau à partir de dihydrogène et de dioxygène et à celui de la formation de gaz ammoniac à partir de dihydrogène et de diazote. Il en déduit que la formule de l'eau est H<sub>2</sub>O, celle de l'ammoniac NH<sub>3</sub>, que les masses moléculaires (dans sa terminologie, aujourd'hui nous dirions : masse atomique) de l'hydrogène et de l'oxygène sont dans un rapport voisin de 1/16 et celles de l'hydrogène et de l'azote dans un rapport proche de 1/14. Mais il n'en reste pas là.

"... Une réflexion paraît d'abord s'opposer à l'admission de notre hypothèse à l'égard des corps composés. Il semble qu'une molécule composée de deux ou plusieurs molécules élémentaires devrait avoir sa masse égale à la somme des masses de ces molécules et qu'en particulier, si dans une combinaison une molécule d'un corps s'adjoint deux ou plusieurs molécules d'un autre corps, le nombre de molécules composées devrait rester le même que celui des molécules du premier corps. D'après cela, dans notre hypothèse, lorsqu'un gaz se combine avec deux ou plusieurs fois son

Notes : L'adoption de la base 1 pour la masse atomique relative de l'hydrogène a conduit à une résurgence de l'idée antique de la *Materia Prima*. L'examen des masses atomiques relatives faisait en effet apparaître qu'un grand nombre d'entre elles étaient voisines d'une valeur entière. Ce fait a suggéré en 1815 à W. Prout l'hypothèse selon laquelle les diverses espèces chimiques élémentaires seraient formées à partir d'atomes d'hydrogène considérés comme étant le "protyle" (matière fondamentale ou *materia prima*) des Anciens. Cette idée a jeté un trouble profond parmi les chimistes pendant plus de cinquante ans.

Notons aussi que, à l'époque de Dalton, on utilisait indifféremment les termes "atome" ou "molécule" pour désigner une "particule ultime" quelconque, c'est-à-dire un corps simple ou un corps composé. Pour indiquer la présence d'un élément, on parlait parfois d'un "atome élémentaire simple", pour désigner une molécule (au sens actuel) d'un "atome composé". Pour distinguer les notions d'atome et de molécule (au sens actuel), on parlait de "molécule élémentaire" et de "molécule intégrante". Cette pagaille du langage n'a bien sûr rien arrangé et tout travailleur scientifique serait bien inspiré de méditer les principes posés par l'Abbé de Condillac dans sa *Logique* (publiée en 1780) qui établit que :

"... nous ne pensons qu'avec le secours des mots ; que les langues sont de véritables méthodes analytiques ; que l'algèbre la plus simple, la plus exacte & la plus adaptée à son objet de toutes les manières de s'énoncer, est à la fois une langue & une méthode analytique ; ... que l'art de raisonner se réduit à une langue bien faite."

volume d'un autre gaz, le composé qui en résulte, s'il est gazeux, ne pourrait avoir qu'un volume égal au premier de ces gaz. Or cela n'a pas lieu en général dans le fait. Par exemple, le volume de l'eau supposée gazeuse est, comme M. Gay-Lussac l'a fait voir, double de celui du gaz oxygène qui y entre, ou ce qui revient au même, égal à celui de l'hydrogène, au lieu d'être égal à celui de l'oxygène ; mais il se présente assez naturellement un moyen d'expliquer les faits de ce genre conformément à notre hypothèse : c'est de supposer que les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque... ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction, et que lorsque les molécules d'une autre substance doivent se joindre à celles-là pour former des molécules composées, la molécule intégrante qui devrait en résulter se partage en deux ou plusieurs parties ou molécules intégrantes composées de la moitié, du quart, etc., du nombre de molécules élémentaires dont était formée la molécule constituante de la première substance, combinée avec la moitié, le quart, etc., du nombre des molécules constituantes de l'autre substance, qui devrait se combiner avec la molécule totale, ou, ce qui revient au même, avec un nombre égal à celui de demi-molécules, de quarts de molécule, etc., de cette seconde substance ; en sorte que le nombre des molécules intégrantes du composé devienne double, quadruple, etc., de ce qu'il devrait être sans ce partage, et tel qu'il le faut pour satisfaire au volume du gaz qui en résulte. Ainsi la molécule intégrante de l'eau, par exemple, sera composée d'une demi-molécule d'oxygène avec une molécule, ou, ce qui est la même chose, deux demi-molécules d'hydrogène."

Comme on le voit, Avogadro distinguait les molécules élémentaires (particules réputées insécables tels les atomes des métaux, des gaz rares, etc., ce que nous appelons "atomes"), les molécules intégrantes (molécules de corps simples ou de corps composés pouvant se subdiviser en deux, trois, etc. autres particules que nous appelons aujourd'hui "atomes"), les molécules constituantes (les atomes de ce que nous appelons aujourd'hui "molécules" de corps simples ou de corps composés).

Un autre physicien, A.-M. Ampère, a défendu dès 1814 les mêmes idées qu'Avogadro et a clairement reconnu leur antériorité (Sur la détermination des proportions, dans lesquelles les corps se combinent, etc., *Ann. Chim. Phys.*, 1814, vol. 90, p. 34-86). Mais les travaux de ces deux chercheurs n'ont pas attiré l'attention de leurs contemporains, tellement l'ombre de la loi de Dalton, riche de promesses, planait sur les esprits. Au cours d'une controverse avec J.-B. Dumas, J.J. Berzelius rejetait d'ailleurs violemment l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère (*Jahresbericht*, Tübingen, 1828).

La distinction précise entre les termes d'atome et de molécule est due à A.M. Gaudin qui écrit au cours d'un travail de redétermination des masses atomes (*Ann. Chim. Phys.*, 2<sup>e</sup> série, tome LII, 1833, p. 113) :

"... Pour éviter autant que possible la répétition et rendre le langage plus précis, il importe de définir les termes dont nous allons nous servir et d'en admettre de nouveaux.

Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots "atomes" et "molécules", et cela avec d'autant plus de raison, que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement invisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.

Afin d'écartier les périphrases et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de deux, de trois, ... de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, biatomique, triatomique, tétratomique, ..., polyatomique, etc.

... Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore donne deux molécules de gaz chlorhydrique ; pour que la combinaison se fasse... (figure 1) il faut et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux ; jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécules se divisent ultérieurement,

nous les tiendrons pour atomes, donc les gaz hydrogène, chlore et chlorhydrique sont biatomiques au moins.

Une molécule de gaz oxygène, en se combinant à deux molécules de gaz hydrogène, donne deux molécules de vapeur d'eau ; ... (figure 2) il faut et il suffit que la molécule d'oxygène se partage en deux et que chaque moitié vienne s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène ; donc le gaz oxygène est biatomique et la vapeur d'eau triatomique.

Trois molécules de gaz hydrogène, en se combinant à une molécule de gaz azote, donneraient deux molécules de gaz ammoniac ; pour que cela eût lieu sans déranger la loi, il faudrait et il suffit (figure 3) que l'une des molécules d'hydrogène et celle du gaz azote se coupassent en deux, et que partie de ces moitiés vint s'unir à une molécule biatomique d'hydrogène, donc le gaz azote est biatomique et le gaz ammoniac est tétratomique...

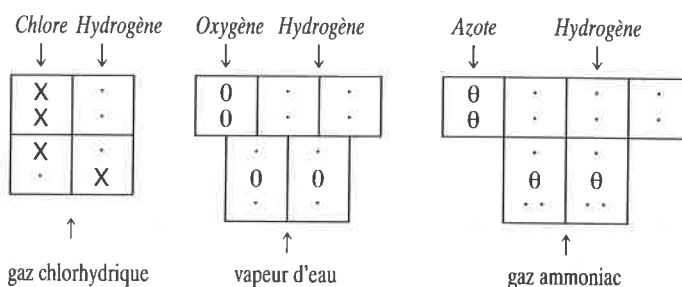


Figure 1

Figure 2

Figure 3

...

Mais le poids de Berzelius qui soutenait les idées de Dalton était tel, qu'aucune clarté ne put être obtenue en ce qui concerne les masses atomiques de l'oxygène (8 ou 16), de l'azote (7 ou 14), du carbone (6 ou 12) entre autres ; deux systèmes de masses atomiques s'étaient installés en parallèle !!

On doit à S. Cannizzaro (*Sunto di un corso di filosofia chimica, Nuovo Cimento*, 1858, vol. 7, p. 321) la remise en mémoire et la pleine confirmation des travaux d'Avogadro et d'Ampère, ce qui permit de trancher définitivement en ce qui concerne les valeurs des masses atomiques, et qui unifia les formules brutes des composés connus à l'époque et surtout la notation chimique. Il faut aussi dire que, jusque vers 1860, l'un des principaux obstacles à la bonne compréhension des choses était la représentation que l'on se faisait de la chaleur ; on considérait celle-ci comme un fluide élastique accompagnant les molécules. Ce n'est qu'après l'établissement des principes de la thermodynamique, dégagés peu à peu des travaux de S. Carnot (équivalence de la chaleur et du "travail", 1824), de J.R. Mayer (conservation de l'énergie, 1842), de J.P. Joule (équivalent mécanique de la chaleur, 1850), de W. Thomson [Lord Kelvin] (définition thermodynamique de la température), de R.E. Clausius (entropie, 1850 ; théorie cinétique des gaz, 1857), que la chaleur est considérée comme représentative de l'énergie cinétique des molécules en translation et/ou en rotation.

En vérité, tout au long du XIX<sup>e</sup> siècle, les chimistes étaient beaucoup trop occupés à défricher d'abord le terrain de la chimie minérale, puis celui de la chimie organique. Ce qui comptait pour la plupart d'entre eux, c'était essentiellement la découverte de nouvelles substances et la "virtuosité" de certaines synthèses, plutôt que l'élaboration de théories sur la structure de la matière. Leur moisson était tellement aisée et riche, qu'ils n'éprouvaient pas le besoin d'une "méthode" pour réussir des découvertes et si Cannizzaro a admis l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, il l'a fait plutôt en la considérant comme un principe directeur commode que ses différentes expériences n'avaient jamais mis en défaut, que comme une loi vraiment vérifiée dans toutes ses conséquences.

Aujourd'hui nous fondons nos raisonnements sur les définitions suivantes :

## Élément

Un élément chimique est caractérisé par un symbole et un numéro d'ordre, dit "numéro atomique". Ce numéro d'ordre a la même valeur que le nombre  $Z$  de charges positives du noyau de l'espèce atomique que représente l'élément ; il traduit la position de l'élément dans un tableau appelé "tableau périodique", établi longtemps avant que ne fut connue la structure intime des atomes. A ce jour, on a identifié 109 éléments chimiques constitutifs de la matière.

## Atome

Un atome est la plus petite particule d'un élément chimique. Il est caractérisé par un symbole et un nombre  $Z$  représentant les charges électriques élémentaires positives de son noyau. Chaque espèce atomique est douée de propriétés chimiques spécifiques. Une espèce atomique peut exister sous forme de plusieurs isotopes.

## Isotope

Un isotope d'une espèce atomique donnée est caractérisé par un symbole, un nombre  $Z$  représentant les charges électriques élémentaires positives de son noyau, un nombre  $A$  représentant sa masse relative, c'est-à-dire la somme des protons et des neutrons (tous deux de masse relative 1) formant son noyau.

Un isotope est la plus petite particule d'un élément chimique douée de propriétés physiques spécifiques (d'ordre énergétique et électro-optique en particulier). Les isotopes caractérisés par le même nombre  $Z$  sont dits appartenir à la même espèce atomique. En pratique, les propriétés chimiques des divers isotopes d'une même espèce atomique ne diffèrent pas entre elles.

## Molécule

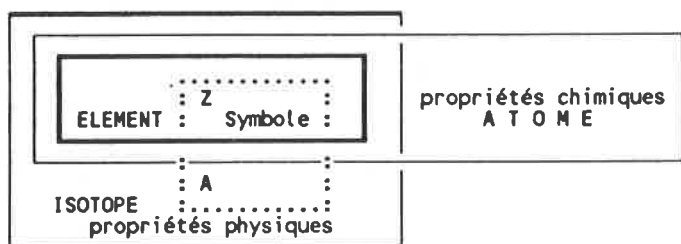
Sauf exception, une molécule correspond à un assemblage défini et structuré d'atomes en interaction forte, se comportant à beaucoup de points de vue comme une entité aux propriétés propres pour lesquelles la part contributive de chacun des atomes constitutifs n'est pas discernable.

Un *corps simple* est constitué de molécules formées par deux ou plusieurs atomes d'un même élément (molécule de dioxygène, d'ozone ou trioxygène, de dichlore, etc.). Par exception, les gaz rares : He, Ar, Ne, Kr et Xe forment des molécules monoatomiques.

Un *corps composé* est constitué de molécules formées par un assemblage d'atomes de deux ou plusieurs éléments.

La décomposition partielle ou totale d'une molécule d'un corps simple ou d'un composé en ses atomes constitutifs entraîne la disparition de ses propriétés physiques et chimiques propres.

L'interdépendance de ces notions peut être illustrée par le dessin suivant :



Si les notions d'atome, d'élément et d'isotope n'ont été pleinement établies que sous la poussée des physiciens du début du XX<sup>e</sup> siècle, certains chimistes ont été frappés, dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, par l'existence d'analogies de propriétés entre certains corps simples ou composés.

H. Davy isole les trois métaux alcalino-terreux Ca, Sr et Ba par électrolyse en 1808, les trois métaux alcalins Li, Na et K en 1818. Mais c'est J.W. Döbereiner qui, dès 1817, nota l'existence de plusieurs séries de trois corps simples, ou "triades", caractérisées chacune, tant pour les corps simples que pour leurs dérivés de nature commune, par des analogies de propriétés ne semblant pas relever du hasard. Il était impressionné en particulier par le fait (artificiel) que la somme des masses moléculaires des oxydes de calcium et de baryum correspondait au double de celle de l'oxyde de strontium, le terme interne de la triade. Il trouva de même que la somme des masses atomiques des premier et dernier termes de chaque triade était égale au double de celle du terme interne :

$$\text{Li} = 7, \text{Na} = 23, \text{K} = 39 ; \text{Li} + \text{K} (\text{ou } 7 + 39) = 2 \text{Na} (\text{ou } 2 \times 23)$$

$$\text{Ca} = 40, \text{Sr} = 87,6, \text{Ba} = 137,3 ; \quad \text{Ca} + \text{Ba} \approx 2 \text{Sr}$$

$$\text{S} = 32, \text{Se} = 79, \text{Te} = 127,6 ; \quad \text{S} + \text{Te} \approx 2 \text{Se} \quad \text{etc.}$$

Li	Mg	Ca	Be	B	P	?	S	F	Cl
Na	?	Sr	Al	Si	As	Sb	Se	?	Br
K	?	Ba	?	?	?	Bi	Te	?	I
Y	Zr	Fe	Ni	Ru	Pt	Ag	?	?	?
Ce	Ti	Co	Cu	Rh	Ir	Pb	Sn	Au	W
?	Sn	Mn	Zn	Pd	Os	Hg	Cd	?	Ta

Döbereiner, 1829

		O		N		H			
F	Cl	Br	I			Li	Na	K	
	S	Se	Te			Mg	Ca	Sr	Ba
	P	As	Sb			Be	Ce	La	
	C	B	Bi			Zr	Th	Al	
		Ti	Ta	W		Sn	Cd	Zn	
		Mo	V	Cr	U	Mn	Ni	Fe	
			Bi	Pb	Ag	Hg	Cu		
			Os	Ir	Rh	Pt	Pd	Au	

Gmelin, 1843

Mais ses recherches ne purent aboutir à un système général. Ses idées eurent cependant un certain retentissement ; en 1843, L. Gmelin publia une extension du système des triades, suivi par Max von Pettenkofer (1850), puis par J.H. Gladstone (1853) et J.-B. Dumas (1858). Enfin, en 1857, W. Odling publia une étude bilan remarquable, mais, en définitive, l'approche de Döbereiner se révéla être une impasse.

Le problème de la valeur à adopter pour les masses atomiques relatives des corps simples ayant été résolu définitivement au début de la décennie 1860, sous l'impulsion de Cannizzaro, la voie était enfin libre pour réaliser une classification valable de l'ensemble des espèces atomiques. Le premier à utiliser les masses atomiques relatives comme argument de classement a été A.E. Beguyer de Chancourtois, un minéralogiste systématique disposant de bonnes connaissances en chimie, qui publia le 7 avril 1862 un "classement naturel des corps simples ou radicaux, obtenu au moyen d'un système de classification hélicoïdal et numérique" qu'il baptisa *vis tellurique* dans les communications adressées aux *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*. Beguyer de Chancourtois est aussi le premier à avoir tenté de trouver un arrangement géométrique pour faire apparaître la périodicité des propriétés des espèces atomiques ; à cet effet, il a retenu comme support du classement une surface cylindrique et disposé les symboles des éléments le long de génératrices, un pas hélicoïdal servant d'agent de discrimination. Malheureusement, il a discrédité son système en tentant d'y inclure des "radicaux" tels que l'ammonium, ou des composés tels que le cyanogène, des oxydes, des alliages, etc.

Une approche différente est celle de A.R. Newlands qui a publié, en 1865, un article sur les relations entre les espèces atomiques

ou "loi des octaves" et observé une périodicité des propriétés revenant toutes les huit espèces atomiques. Mais il apparut rapidement que son système n'avait de valeur que pour les deux ou trois premières périodes (au sens actuel).

Poursuivant ses travaux, W. Odling publia en 1864 la première table périodique dans laquelle les éléments chimiques, sélectionnés dans l'ordre croissant de leurs masses atomiques relatives, sont disposés sur 18 colonnes, c'est-à-dire en séparant les groupes I, II, ... en sous-groupes IA et IB, IIA et IIB, ... (notation conservée par *Chemical Abstracts* jusqu'en 1986). Odling devient ainsi le premier véritable précurseur de D.I. Mendeleev. Deux autres précurseurs sont à signaler : l'américain G.D. Hinrichs (1867 et 1869) et l'allemand L. Meyer (dont le tableau, établi en 1868, ne fut publié qu'après sa mort, en 1895).

Le premier tableau périodique utilisé durablement a été celui de D.I. Mendeleev. Ce chercheur a été le premier à exploiter à fond la périodicité des propriétés observée pour les espèces atomiques, en procédant à des extrapolations prédictives et non plus seulement vérificationnelles. Cela lui a permis de proposer pour divers éléments des valeurs amendées des masses atomiques relatives et/ou de changer quelques éléments de position dans sa table, en se basant sur des critères de similitude de propriétés. Sa technique de travail l'a aussi conduit à une vue prospective et à la prédiction précise des propriétés des éléments Sc, Ga et Ge, encore inconnus en 1869.

Il est à noter que Mendeleev n'a pas hésité à laisser vides des "sites" de son tableau et à justifier ces choix, en se basant justement sur l'étude des propriétés des éléments "candidats" à l'occupation de ces sites. Relevons aussi que, dans son ouvrage *Principes de Chimie* (qui a été traduit en français), il note avec une grande prévoyance ou intuition, à propos des principes d'élaboration de son tableau périodique, que : "Selon toute probabilité la cause (de la "loi de périodicité" comme il appelait le fondement de son tableau des éléments) en réside dans le mécanisme interne des atomes et des molécules." Quelle prémonition !

P s é r i o d e	1	I	II	III	IV	V	VI	VII	Éléments ← types
		H Li	Be	B	C	N	O	F	
e	1	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	VIII Fe Co Ni Cu
		K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	
2	3.	(Cu)	Zn	-	-	As	Se	Br	Ru Rh Pd Ag
	4.	Rb	Sr	Y?	Zr	Nb	Mo	-	
3	5.	(Ag)	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	- - - -
	6.	Cs	Ba	-	Ce	-	-	-	
4	7.	-	-	-	-	Ta	W	-	Os Ir Pt Au
	8.	-	-	-	-	-	-	-	
5	9.	(Au)	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-	-
	10.	-	-	-	Th	-	U	-	

Mendeleev, 1870

La découverte des isotopes a provoqué la recherche, pour le classement des éléments, d'une autre variable indépendante que la masse atomique relative, dont l'utilisation a été rejetée, dès 1913, par K. Fajans. Avec la détermination des spectres X des espèces atomiques au cours de la même année, H.G.J. Moseley mit à la disposition des chimistes un outil de classement possédant plus d'avantages que la masse atomique relative, le "numéro atomique" qui représente le nombre de charges positives

du noyau d'une espèce atomique, tout comme le nombre des électrons de son cortège électronique. Ce changement de variable indépendante est capital car, à partir de ce moment, on s'est détourné de la périodicité liée à des propriétés chimiques des représentants d'un groupe, pour passer à une périodicité concernant la structure physique, intime, des atomes.

Néanmoins, bien que W. Kossel ait pu postuler dès 1916 la stabilité particulière des configurations à 2 et à 8 électrons du cortège électronique, les chimistes quanticiens tels N. Bohr ou A. Sommerfeld ne disposaient pas encore en 1922 d'informations suffisamment précises quant à la distribution réelle des électrons dans le cortège électronique. En effet, la distinction entre électrons s, p, d, f a été établie vers 1925 seulement (rappelons que ces lettres servaient auparavant à l'identification des groupes de raies des spectres d'émission atomique des métaux alcalins : s pour sharp, p pour principal, d pour diffuse et f pour fundamental) et que la règle d'édification du cortège électronique ou "Aufbauprinzip", ainsi que le "principe d'exclusion" (de W. Pauli) et la règle de Hundt sont de la même époque (1926).

La première table, qui subdivise les éléments chimiques en groupes des :

- éléments représentatifs (ou groupe principal),
- éléments de transition (ou groupe secondaire),
- éléments de transition interne (ou lanthanides),

est due au français Charles Janet (*Essais de classification hélicoïdale des éléments chimiques*, Beauvais, 1928).

Elle rompait trop avec la forme des tables antérieures - ce qui peut expliquer son insuccès<sup>1</sup>, et fut suivie en 1930 par celle de R. Gardner (et par des dizaines (!) d'autres) qui a été en vogue durant une vingtaine d'années.

La forme de la table retenue par l'IUPAC et qui constitue la norme actuelle a été proposée par A. Werner dès 1905. Pour son établissement, il s'est basé à la fois sur des convergences et des divergences dans certaines propriétés des espèces atomiques de chaque groupe d'éléments et de groupes voisins. Il est remarquable que les choix réalisés sur une telle base aient ultérieurement pu être justifiés en invoquant justement la structure du cortège électronique des espèces atomiques.

Tableau Périodique des Éléments

Modèle IUPAC 1988

1	Tableau Périodique des Éléments																18
H	2	Modèle IUPAC 1988										13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	*	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	**	Rf	Ha													
* lanthanides		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
** actinides		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

1. L'idée de Janet a été discutée en son temps par E.G. Mazurs dans son ouvrage : *Graphic Representation of the Periodic System during One Hundred Years*, Univ. Alabama, 1974. Son application a été préconisée à plusieurs reprises au cours des 60 années écoulées et a reçu un regain de faveur à nouveau tout récemment dans *Journal of Chemical Education*, 1990, 67, p. 576. Elle est particulièrement adaptée pour l'identification de la configuration électronique des éléments chimiques.