

Les débuts de l'atomisme chimique

Myriam Scheidecker-Chevallier * *maître de conférence*

À la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e, il va de soi que les phénomènes de la nature que les physiciens et chimistes observent et explorent dans leurs laboratoires vont permettre de mieux comprendre la constitution et l'organisation intime de la matière. Celle-ci obéit à quelques lois simples de la nature pouvant s'exprimer dans le langage mathématique. Il y a tout lieu de croire que les lois physiques établies à notre échelle de perception sont transférables à l'échelle des "particules ultimes" qui échappe à nos sens. Mais on se rend compte, de plus en plus, que les résultats qu'accumulent les chimistes dans les laboratoires soulèvent des questions nouvelles que le mécanisme triomphant des XVII^e et XVIII^e siècles n'est plus en mesure de résoudre. L'approche théorique purement calqué sur la physique ne convient plus et la chimie cherche tant bien que mal à s'en démarquer. Le domaine d'étude privilégié de la chimie est celui de la combinaison chimique, domaine particulièrement large puisqu'il englobe la théorie de la chaleur, l'efficacité des machines à vapeur, l'électricité galvanique, le magnétisme... C'est que la combinaison chimique qui s'établit entre les corps matériels doit également avoir lieu entre ces corps et les agents impondérables : le calorique, la lumière, l'électricité, le magnétisme... [1].

Pour cerner la structure intime de la matière, de nombreuses voies d'approche sont possibles, mais les deux questions fondamentales qui demeurent en suspens sont, d'une part, de se représenter "les particules ultimes" de matière participant à la constitution des corps et, d'autre part, de trouver une expression mathématique des forces auxquelles ces particules sont soumises, et qui produisent les changements tant physiques que chimiques qui sont observés.

LES INTERPRÉTATIONS ATOMISTIQUES ET DYNAMISTES DES PHÉNOMÈNES

Les physiciens des XVII^e et XVIII^e siècles, fidèles en cela aux enseignements de Newton, s'efforcent de simplifier la structure des objets mécaniques pour les rendre susceptibles d'un traitement mathématique.

Les objets théoriques à traiter pour rendre compte des phénomènes liés à la structure intime de la matière peuvent bien être des molécules de gaz ou des corpuscules de lumière pourvus de certaines propriétés ou simplement des points centres de forces, selon que les hypothèses au départ sont plutôt "atomistiques" ou plutôt "dynamistes". Les physiciens qui se réclamaient de l'une ou l'autre tendance s'en réfèrent de toute façon à Newton.

LE COURANT ATOMISTIQUE

En France, sous le premier Empire, la plupart des physiciens et des chimistes adoptent une vision newtonienne du monde, laquelle est confortée par la mécanique céleste de Laplace et la théorie chimique de Lavoisier. Cette vision du monde est alors professée à la Société d'Arcueil par Laplace et Berthollet [2]. Selon Laplace, la matière est formée de corpuscules pondérables qui exercent entre eux des forces d'attraction instantanées inversement proportionnelles au carré de la distance qui les sépare. Ces forces sont dans la droite ligne qui joint les corpuscules. Cette représentation implique que les lois de l'attraction universelle, qui règlent le cours des planètes, sont valables pour les constituants de la matière, les molécules pondérables. Si les corpuscules pondérables sont sources de forces d'attraction, il faut admettre l'existence d'un fluide calorifique impondérable formé de corpuscules qui se repoussent mutuellement et qui sont attirés par la matière pondérable. Ce fluide empêche la matière de s'effondrer sur elle-même.

La physique de Laplace admet aussi d'autres corpuscules : des grains de lumière pour rendre compte des phénomènes optiques ; des molécules électriques, positives et négatives, pour rendre compte des phénomènes électriques ; et des masses magnétiques, boréales et australes, pour rendre compte des phénomènes magnétiques.

La physique laplacienne suppose ainsi que la matière est formée de corpuscules qui sont autant de sources de forces ; elle conçoit des corpuscules et des forces qui sont spécifiques à chaque catégorie de phénomènes physiques : une force assure la cohésion, une autre la dureté de ces atomes ; s'y ajoutent des forces d'attraction magnétique, électrique, d'affinité chimique. Cette physique conduit à une vision du monde harmonieuse et cohérente où les lois physiques établies à notre échelle de perception sont transférables à l'échelle microscopique.

Cette impression de cohérence est renforcée par la similitude mathématique des lois d'interaction des corpuscules, pondérables, électriques et magnétiques. Mais, il n'est pas question de rechercher derrière la similitude de ces lois physiques une essence qui leur serait commune.

Notons en passant que la séparation des phénomènes en catégories distinctes met une borne infranchissable à la possibilité d'unifier les lois de la nature.

Dans un tel contexte, la matière au repos est supposée constituée de corpuscules pondérables disjoints et immobiles, et ce dans les trois états : solide, liquide et gazeux. Newton prétendait que les mouvements des particules ne se produisent que

* Histoire des Sciences, Laboratoire de chimie organique du fluor, université de Nice-Sophia Antipolis, 28, av. Valrose, BP 71, 06108 Nice Cedex 2. Tél. : 93.52.98.98. (télécopie : 93.52.99.19).

lorsque les conditions physiques sont modifiées et la disposition relative des particules dans la matière au repos ne change pas, c'est seulement "la distance entre les particules qui augmente ou diminue".

Lavoisier ne s'éloigne pas de cette représentation statique de la matière : "tous les corps de la nature obéissent à deux forces : le fluide igné, la nature du feu qui tend continuellement à en écarter les molécules, et l'attraction qui contrebalance cette force...". Le corps reste solide si l'attraction l'emporte, il est liquide lorsque les deux forces sont en équilibre, à l'état gazeux une troisième force vient empêcher que "leurs molécules s'écartent indéfiniment" : la pesanteur de l'atmosphère.

Pendant les deux premières décennies du XIX^e siècle, les physiciens, fidèles à Lavoisier, optent pour la matérialité du principe de la chaleur, en ayant conscience toutefois que les données manquent pour avoir quelque certitude :

Laplace considère que : "... tous les phénomènes terrestres dépendent de ce genre de forces, comme les phénomènes célestes dépendent de la gravitation universelle. Leur considération me paraît devoir être maintenant le principal objet de la philosophie mathématique... quelques essais m'ont fait voir que, en se rapprochant ainsi de la nature, on pouvait donner à ces démonstrations autant de simplicité et beaucoup plus de clarté que par les méthodes usitées jusqu'à ce jour".

Après 1810, surtout grâce aux succès des nouvelles théories de Laplace sur l'action de capillarité, la réfraction atmosphérique et la double réfraction, un certain nombre de phénomènes sont susceptibles de devenir objets de mathématisation, en prenant pour point de départ un nouveau modèle basé sur des forces intermoléculaires à très courte distance.

Selon Berthollet, "M. Laplace est enfin parvenu à soumettre tous ces phénomènes à un calcul mathématique, qui fait connaître leur véritable rapport... Tous les corps sont composés de molécules matérielles qui s'attirent entre elles. Il ne s'agit point ici de cette attraction réciproque au carré des distances qui règle les mouvements des corps célestes, mais de ces attractions qui ne s'exercent qu'à très petite distance, et qui constituent des affinités chimiques... les faits prouvent que leur intensité décroît toujours avec une rapidité extrême, à mesure que la distance augmente. Ce principe simple et non contesté est la base de toute la théorie de M. Laplace".

Berthollet dans son "Essai de statique chimique", qui paraît en 1803, s'applique à réaliser ce programme : "C'est donc l'observation seule qui doit servir à constater les propriétés chimiques des corps, ou les affinités par lesquelles ils exercent une action réciproque dans une circonstance déterminée : cependant, puisqu'il est très vraisemblable que l'affinité ne diffère pas dans son origine de l'attraction générale, elle doit également être soumise aux lois que la mécanique a déterminées pour les phénomènes dus à l'action de la masse, et il est naturel de penser que plus les principes auxquels parviendra la théorie chimique auront de généralité, plus ils auront d'analogie avec ceux de la mécanique : mais ce n'est que par la voie de l'observation qu'ils doivent atteindre à ce degré, que déjà l'on peut indiquer".

Mais les forces interparticulaires ne sont pas connues, tant celles qui provoquent l'affinité des substances chimiques entre elles et dont s'occupent plus particulièrement les chimistes, que celles dues aux divers fluides impondérables : le calorique, la lumière, l'électricité, le magnétisme dont le statut matériel est hypothétique, et qui suscitent autant l'intérêt des chimistes que celui des physiciens. Un changement d'état, par exemple, peut être perçu comme une combinaison chimique entre le corps et le fluide calorique. C'est donc un domaine d'étude que se disputent, à l'époque, physiciens et chimistes. Il en est de même pour l'étude du magnétisme et de l'électricité.

Lavoisier avait exprimé la nécessité de mathématiser la chimie : "Connaître l'énergie de toutes ces forces, parvenir à leur donner une valeur numérique, les calculer est le but que doit se proposer la chimie...". Il reconnaissait, après avoir essayé

d'élaborer une formule représentant la réaction à l'aide de plusieurs paramètres : "qu'on aurait une formule trop compliquée et ce serait introduire en chimie une géométrie trop recherchée, dont elle n'est point encore susceptible".

De son côté, Haüy considérait comme tout aussi prématuré la recherche des causes de la formation des cristaux : "l'affinité des molécules les unes pour les autres, le degré de densité du fluide, son degré de température et les autres circonstances semblables, seraient autant d'éléments que l'on ferait rentrer dans le calcul et la solution du problème déterminerait la loi de décroissement... mais ces solutions pour lesquelles les données nous manquent encore, sont réservées à d'autres temps et à d'autres moyens".

En France, le point de vue mécanico-moléculaire laplacien, dont Berthollet est le plus fidèle représentant, occupe une position dominante durant les deux premières décennies du XIX^e siècle.

■ LE COURANT DYNAMISTE

Le point de vue dynamiste est plus propice à la conception d'une matière divisible à l'infini. Alors que l'atomisme laplacien fait de la masse le concept premier et considère la force comme une émanation de la matière, les points de vue dynamistes font de la force, soit un concept plus fondamental que la matière (c'est la conception dynamiste au sens strict), soit aussi fondamental que lui, la nature s'interprétant alors comme une dualité de matière et de force (variante du dynamisme).

Dans la seconde moitié du XVIII^e siècle, Kant et Boschovich conçoivent indépendamment une théorie dynamique de la constitution de la matière. Malgré de larges analogies, ces deux théories présentent des différences significatives.

Boschovich dans sa "Theoria philosophiae naturalis" déduit ses principes métaphysiques de Leibniz, mais intègre ceux de la physique de Newton ; il considère que la matière s'efface devant le jeu de forces dont elle est le support. Il envisage des atomes ponctuels, centres de forces de faibles portées alternativement attractives et répulsives selon la distance. Ces forces s'annulent pour certaines valeurs bien déterminées de la distance, ce qui revient à entourer chaque point d'une série de surfaces sphériques concentriques, correspondant à des interactions nulles, c'est-à-dire à des positions d'équilibre pour d'autres atomes ponctuels. Il y a un premier équilibre stable constituant des particules primaires tenaces. Un équilibre similaire parmi les particules primaires pouvant produire des particules moins stables d'un ordre de complexité supérieur, qui peuvent à leur tour former des agrégats moins stables. Ainsi, les corps chimiques sont construits par un entrecroisement de forces, la combinaison chimique étant possible quand les systèmes d'équilibre de forces de telles particules complexes s'harmonisent et peuvent s'entrecroiser.

En 1786, dans "Les premiers principes métaphysiques de la sciences de la nature", Kant considère alors que la matière d'un corps qui remplit un espace s'oppose à l'invasion de la matière environnante en contrariant le mouvement. Le mouvement qu'elle provoque pour cela a une cause : la force motrice de répulsion. La matière est divisible à l'infini, comme l'espace qu'elle remplit par une force d'expansion résultant des forces répulsives de chacune de ses parties. Ainsi le vide ne peut exister dans aucune région de l'espace, puisqu'il serait envahi par la matière environnante : une matière subtile, l'éther, remplit donc l'espace tout entier. S'il n'existait que des forces primordiales répulsives dans la nature, la matière se diluerait à l'infini. Des forces primordiales attractives sont donc nécessaires, mais si elles existaient seules, les parties de la matière se rassembleraient en un point et l'univers effondré sur lui-même se réduirait à un point. Ainsi, la matière et l'éther sont pensés uniquement comme mobiles et causes de mouvement, ces dernières sont des forces motrices primordiales.

Le courant dynamiste trouve, un support au début du XIX^e siècle dans la "Naturphilosophie", philosophie allemande idéaliste qui conçoit l'univers tout entier en équilibre dynamique entre les pouvoirs opposés de l'universelle dualité. En 1812, Oersted, qui se réclame de ce courant philosophique représenté par Schelling, écrit : "la différence fondamentale entre l'atomiste et le dynamiste est toujours que le premier veut construire le tout à partir de parties qui sont déjà complètes, tandis que le dernier considère que le tout, avec ses parties se développe comme différentes formes d'une force originelle. Toutefois, c'est seulement à la frontière de la science que cette différence devient claire".

La plus grande difficulté du dynamisme pour les chimistes est que, d'une part, cette théorie est plus difficile à visualiser que celle des "boules de billard" et, d'autre part, comment imaginer qu'une matière constituée de points puisse avoir une masse ? Si Berthollet dans son étude de l'affinité chimique a délibérément adopté la vision mécaniste laplacienne, le chimiste H. Davy a abordé cette question en se situant dans la vision dynamiste issue de Boschovich.

Pour H. Davy, la même matière pondérable dans différents états électriques, ou différents arrangements, peut constituer des corps avec des propriétés chimiques différentes. Aussi, en 1814, il prouve que le diamant et le charbon, qui ont des propriétés physiques et chimiques on ne peut plus différentes, ne diffèrent en fait que par leur forme cristalline et leur conductivité. Par conséquent, les propriétés physiques et chimiques devraient en définitive se réduire ultérieurement à une seule et même cause. Les formes différentes de matière sont convertibles et l'affinité chimique est impliquée dans une théorie dynamique de la matière, conforme à une loi mathématique simple comparable à celle de la mécanique céleste.

Mais pour Davy, l'atomisme est un aspect possible du dynamisme. Il connaît et utilise au besoin différentes théories. Ainsi, de l'atomisme dynamique jusqu'à la pure théorie des forces, son attitude vis-à-vis des théories est heuristique.

Les physiciens, pour la plupart, sont persuadés, lorsqu'ils appliquent l'analyse mathématique et qu'ils confrontent les résultats des calculs théoriques aux données expérimentales, d'obtenir des "lois naturelles", même si la nature des "agents" dans les corps, ou la nature même des forces leur échappent complètement. Ils ont clairement conscience toutefois, que ce sont les questions soulevées par les chimistes dans leur laboratoires qui leur permettront d'aller plus loin.

PRATIQUE EXPÉRIMENTALE ET INTERPRÉTATION DALTONIENNE EN CHIMIE

Malgré le grand désir des chimistes de découvrir des lois de la nature, de quantifier leur science et de lui donner un statut aussi prestigieux que celui de la physique, force est de constater, à la fin du XVIII^e et au début du XIX^e siècle, que la chimie prospère quand elle est naïve et visuelle et dépérit quand elle essaye d'être trop abstraite et subtile. C'est pourtant elle qui détient les secrets de la constitution intime de la matière, mais comment faut-il s'y prendre pour les lui arracher ?

La pratique des chimistes à cette période conduit à une accumulation de données de plus en plus fiables : obtention et purification de nouveaux corps simples, mesures de volume de corps gazeux, de densité de vapeur, de chaleur spécifique, d'examen de cristaux, etc. Les chimistes se servent de calculs élémentaires simples mais précis et réussissent à donner une réalité à la composition intime des corps à tel point qu'ils vont peu à peu faire exister "les atomes" et visualiser leur "agencement" au sein de la matière.

Par contre, ils ne réussissent pas, dans la période que nous évoquons, à avancer vraiment dans la connaissance des lois de "l'affinité chimique". Thomson, en 1830, est toujours aussi incertain et, dans la 7^e édition du Système de chimie, il décrit

"l'affinité chimique comme une force inconnue", et Würtz, en 1869, déclare "qu'après un siècle de recherche l'affinité chimique est une sorte de force dont l'esprit humain a jusque là formulé le moins d'idées définies".

JOHN DALTON ET L'ATOMISME CHIMIQUE

John Dalton en étudiant l'état gazeux pour résoudre des problèmes de météorologie va être amené à révolutionner le modèle newtonien de la constitution intime de la matière.

Newton avait fait des hypothèses spéculatives sur la constitution de la matière sans les confondre avec des démonstrations mathématiques : les "particules ultimes" étaient en petit nombre et les mêmes pour tous les corps. La diversité des corps observée à notre échelle provenait de la diversité dans l'arrangement de ces quelques "principes élémentaires". Ainsi le métal "or", construit à partir de "particules ultimes" de même matière homogène mais différentes en tailles et formes, possédait un caractère particulier, différent de l'argent, par exemple, non pas en vertu d'atomes d'or élémentaires tous identiques entre eux et radicalement différents des atomes d'argent, mais parce que ses éléments, les mêmes que l'argent, étaient arrangés de façons différentes dans les deux métaux (figure 1).

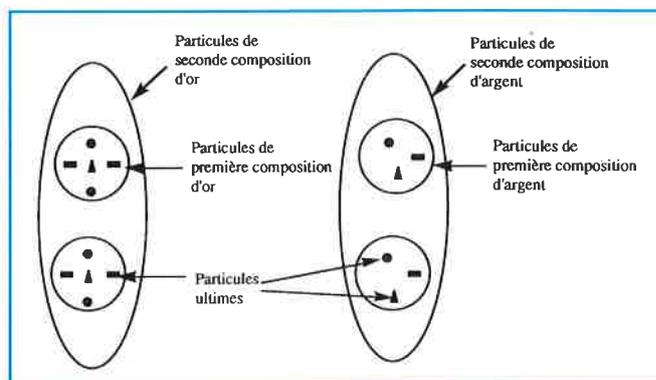


Figure 1 - La possibilité de transmutation

Il y avait un premier arrangement de particules primaires donnant des particules de première composition, ces dernières étaient arrangées pour donner des particules de deuxième composition et ainsi de suite jusqu'à la n^e composition.

Ces architectures, emboîtées et hiérarchisées, donnaient leur particularité à l'espèce chimique considérée.

Les opérations chimiques que réalisaient les chimistes ne détruisaient les édifices qu'au niveau le plus superficiel, celui de la dernière composition.

A ce compte là, les opérations de transmutation, par exemple de l'argent en or, étaient envisageables si les réarrangements se produisaient au niveau des "particules" élémentaires, c'est-à-dire au niveau des particules ultimes de matière, qui n'était pas celui des réactions chimiques ordinaires.

La nouveauté de Dalton est d'introduire une alternative aux idées de Newton. Désormais, chaque corps simple possède une spécificité chimique parce qu'il est constitué "d'atomes chimiques" tous identiques et spécifiques de par leur poids et leurs qualités propres (secondaires aussi).

Ce sont les particularités, la spécificité des atomes eux-mêmes qui communiquent aux corps, à notre échelle, leur spécificité chimique, et non pas l'agencement différent "d'unités de base identiques", comme le pensait Newton.

Ainsi la réaction chimique change aussi de statut, la réaction 1 atome (d'une sorte) + 1 atome (d'une autre sorte) peut très bien donner un composé binaire totalement différent chimiquement, "l'atome composé" de Dalton qui plus tard deviendra la

molécule. Et toutes ces "particules ultimes", soit simples, soit composées, sont rigoureusement semblables au sein d'un composé chimique, homogène bien défini [3].

L'approche de Dalton n'est plus physicienne comme celle de Berthollet, ou celle de H. Davy car la quantification ne concerne plus les forces de la matière, elle se limite aux "unités" de la chimie : déterminer les poids relatifs des "ultimes particules", ce sera le programme de recherche de toute une génération de chimistes.

"We have already observed that all atoms of the same kind, whether simple or compound, must necessarily be conceived to be alike in shape, weight, and every other particular".

L'hypothèse atomique de Dalton est considérée, au début, avec beaucoup de prudence, mais finalement sa fécondité sera remarquable. En relativement peu de temps, 1810-1840, tout en gardant son statut d'hypothèse, elle va permettre aux chimistes de relier entre eux quantités de phénomènes qui sans elle auraient sans doute eu beaucoup de mal à être rationalisés. H. Davy, en 1826, malgré ses réticences plutôt métaphysiques, est obligé de le reconnaître : *"Il appartient à M. Dalton d'avoir le premier porté l'attention des philosophes de façon non équivoque sur cet important sujet que... ce faisant la chimie statique ne dépend plus que de simples soustractions et multiplications, rendant capable l'étudiant de porter des résultats expérimentaux précis et bien authentiques"*.

RATIONALISATION DE FAITS EXPÉRIMENTAUX

Les chimistes, par des travaux de laboratoires méthodiques et rigoureux et des calculs simples, vont permettre de donner une base expérimentale solide à l'atomisme daltonien.

A) Les saturations salines et les équivalents

Wenzel dans son ouvrage "Théorie des affinités", publié à Dresde en 1777, réalise diverses analyses rigoureuses tendant à montrer que les rapports relatifs entre les quantités d'alcalis et de terre, qui saturent une quantité donnée d'un même acide, sont les mêmes que pour tous les acides.

J.B. Richter reprend en 1792 les travaux inachevés de Wenzel dans son ouvrage la "Stoechiométrie chimique". Il arrive à démontrer que si l'on connaît le rapport des masses (des éléments) dans les combinaisons primitives, on connaît aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons. Il s'en suit, par exemple, que les différentes quantités de bases qui forment des sels neutres avec 1 000 parties d'acide muriatique (HCl) anhydre forment aussi des sels neutres avec un même poids (1 394 parties) d'acide vitriolique anhydre (H₂SO₄). Il donne, dès 1793, les premières "séries de masse" pour les "bases alcalines et terreuses", c'est-à-dire "les quantités équivalentes" de bases saturant un même poids d'acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique... A cette occasion, il affirme : *"les masses d'alcalis ou de terres alcalines, quand elles maintiennent la neutralité avec une même masse d'un quelconque des trois acides volatils, conservent toujours les mêmes rapports entre elles"*.

Richter consacra sa vie à établir exactement les relations quantitatives dont il avait su voir l'importance. Son tableau des "équivalents" va avoir une grande influence sur les conceptions de Berzelius pour lui faire accepter la théorie atomique de Dalton.

B) Les proportions définies et multiples

Les travaux de Wenzel et Richter avaient mis les chimistes sur la voie de résoudre la question suivante : *"Doit-on admettre, par exemple, que la réaction chimique qui aboutit à la forma-*

tion du sulfate de baryum insoluble sépare d'une solution un individu chimique stable, à composition fixe, ou bien au contraire que le sel formé par la réunion d'acide sulfurique et de baryte en proportion déterminée ne doive sa constance de combinaison qu'au fait accidentel de son insolubilité dans l'eau ?

Lavoisier établit une différence entre la solution et la dissolution, l'une pouvant avoir lieu dans toutes les proportions tandis que l'autre, changeant la nature du corps dissous, n'admet que des proportions fixes et semblables.

Berthollet, contestant l'interprétation de Lavoisier, s'attache à montrer dans "l'Essai de statique chimique" que la prétendue différence entre la solution et la dissolution ne consiste que dans les degrés de force d'une même affinité, le degré de la première étant plus faible que celui de la seconde. Les éléments, propose-t-il, ont leur maximum et leur minimum, au-delà desquels ils ne sauraient se combiner ; mais, entre ces deux limites, ils le peuvent dans toutes les proportions.

Si certaines combinaisons semblent se former avec des proportions constantes, ce que Berthollet ne conteste pas, il se refuse à en faire une loi générale. Pour lui, ce sont les proportions indéfinies qui constituent la loi générale et sa théorie de l'action chimique en rend compte, alors que les proportions constantes sont des exceptions, des cas particuliers qu'il cherche à expliquer tout en restant dans le cadre de sa théorie : *"ainsi la théorie que j'ai exposé sur la force de l'affinité qui croît en raison de la quantité avec laquelle une substance peut agir doit être modifiée relativement à la condensation, parce que cet effet ne dépend pas seulement de l'action qu'elle exerce, mais de celle qu'elle éprouve elle-même et c'est dans certaines proportions, très variables selon les dispositions des deux substances qui exercent une action mutuelle, que cet effet est le plus grand"*.

La plus grande condensation est donc pour lui un cas particulier qui provoque la formation d'une combinaison à proportions constantes. Ainsi, pour Berthollet, si dans le sulfate de baryte le rapport entre l'acide sulfurique et la baryte est constant, c'est parce que l'acide et la base doivent s'unir dans "cette juste et fixe proportion" pour que le sel formé soit absolument insoluble.

C'est d'ailleurs parce que la conception de la combinaison chimique de Berthollet est beaucoup plus large que celle que nous admettons aujourd'hui que la théorie des proportions indéfinies semble corroborée par un nombre important de faits indéniés. Ainsi, pour lui, lorsque la réunion de plusieurs matières fournit un tout homogène, celui-ci doit recevoir le nom de combinaison : c'est le cas des solutions aqueuses, des alliages métalliques, des verres...

Proust, quant à lui, s'oppose ouvertement à Berthollet, il s'applique à montrer que les métaux ne produisent avec le soufre comme avec l'oxygène qu'une ou deux combinaisons dans des proportions fixes et invariables, tous les degrés intermédiaires que Berthollet et d'autres croient observer n'étant en effet que des mélanges de deux combinaisons à proportions fixes. La discussion entre les deux chimistes restera célèbre, la controverse se poursuit jusqu'en 1806 et en donnant raison à Proust contre Berthollet ; les multiples analyses chimiques réalisées à cet effet vont permettre de définir de façon plus précise le concept de combinaison chimique.

C'est finalement en modifiant la définition de Berthollet sur la combinaison, en lui donnant un sens plus restreint "idéel", que le concept deviendra, comme c'est souvent le cas en science, plus opératoire. Une combinaison chimique devient un composé dont les proportions des constituants sont constantes.

Mais, indépendamment du fait de la fixité des proportions dans une combinaison chimique donnée, il est un autre fait tout aussi important qui est celui de la proportionnalité des quantités de divers éléments qui entrent en combinaison avec un même élément. C'est la loi découverte, nous l'avons vu, par Richter dès 1793. Autrement dit : entre tous les corps composés, formés

par l'union de deux éléments, il existe une relation de composition telle qu'il suffit de déterminer les proportions suivant lesquelles les éléments les plus divers s'unissent à l'un d'entre eux pour avoir déterminé du même coup les proportions suivant lesquelles les premiers s'unissent entre eux.

Cette loi ou "loi des proportions multiples", attribuée à Dalton, peut s'énoncer ainsi : "si deux corps A et B forment plusieurs combinaisons et que l'on calcule la composition en rapportant toujours au même poids de l'un des A, les diverses quantités du corps B unies au même poids de A sont entre elles suivant des rapports tout à fait simples".

Comme le fait remarquer Würtz : "dès 1804, l'hypothèse atomique apparaît comme l'explication théorique adéquate de la loi des proportions fixes et multiples".

La première table que Dalton publie sur les poids atomiques contient de façon implicite et la loi des proportions multiples et la théorie atomique. Dalton considère que lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, cette combinaison ne saurait s'effectuer que par l'addition d'atomes élémentaires entiers : il en résulte que les proportions de l'un des corps restant constantes, celles du second doivent être exactement multiples l'une de l'autre.

Ainsi, la loi des proportions définies de Proust et celle des proportions multiples de Dalton deviennent compréhensibles, comme le reconnaît Berzelius dans une lettre adressée à Dalton : "Vous avez raison en ce que la théorie des proportions multiples est un mystère sans l'hypothèse atomistique, et autant que j'ai pu m'apercevoir, tous les résultats gagnés jusqu'ici contribuent à justifier cette hypothèse".

Les proportions définies et multiples une fois admises par la communauté des chimistes, Berthollet y compris, l'atomisme chimique n'est pas accepté pour autant. Il faudra que d'autres lois expérimentales tout aussi importantes viennent s'ajouter à celles-ci.

C) La loi volumique des combinaisons gazeuses de Gay-Lussac

Les progrès techniques (invention de la cuve à eau puis à mercure...) ayant permis d'étudier les "fluides aëriiformes", les deux siècles précédents, on considère désormais que c'est l'état gazeux qui présente la plus grande simplicité. En effet,

Symboles atomiques des éléments simples

(tirés de : "A New System of Chemical Philosophy, Dalton")

ELEMENTS			
	Hydrogen		Strontian ^w 46
	Nitrogen		Barytes 68
	Carbon		Iron 50
	Oxygen		Zinc 56
	Phosphorus		Copper 56
	Sulphur		Lead 90
	Magnesia		Silver 190
	Lime		Gold 190
	Soda		Platina 190
	Potash		Mercury 167

les distances entre ses particules constituantes sont suffisamment grandes pour que les forces d'attraction interparticulaires n'agissent plus et que les seules forces répulsives dues au calorique soient juste compensées par la pression atmosphérique. La combinaison chimique entre deux fluides élastiques est soigneusement étudiée par Gay-Lussac, élève de Berthollet à la Société d'Arcueil. En 1809, il publie le mémoire célèbre sur "La loi volumique des combinaisons gazeuses" où il constate la simplicité des rapports volumétriques entre différents gaz se combinant l'un avec l'autre : "J'ai fait voir 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 un, ou deux, ou au plus trois. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'entre eux".

Gay-Lussac dans sa recherche de lois régulières dans les réactions chimiques a déjà longuement exploité les poids et c'est seulement avec les volumes qu'il trouve une relation des plus simples.

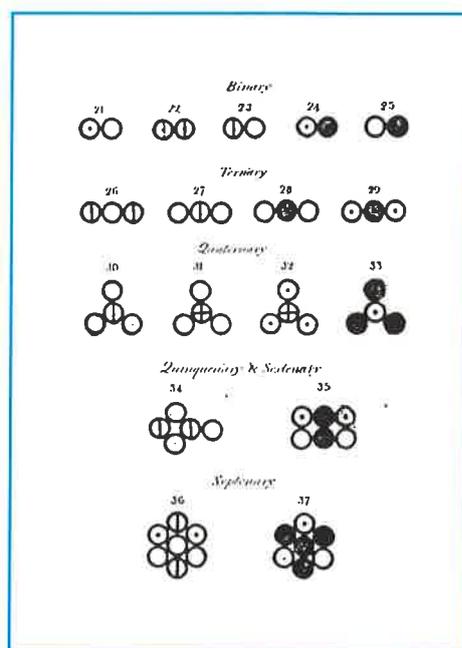
On peut remarquer que Gay-Lussac, dans la tradition cartésienne, ne considère pas le poids ou la masse comme une propriété aussi fondamentale que l'extension ou volume. Le volume ou l'espace occupé par un corps est la seule mesure de la quantité de matière qui s'y trouve. Il faut dire aussi que les tubes gradués pour recueillir les gaz donnent des résultats plus fiables que la balance.

Berzelius, qui contrairement à Berthollet a mis plus de quatre ans pour se procurer une copie du "New System" de Dalton, s'empare des résultats remarquables obtenus par Gay-Lussac pour les mettre en correspondance avec le nouvel atomisme : "ce qui dans une théorie est appelé "atome" est dans l'autre théorie un "volume". Dans l'état actuel de nos connaissances la théorie des volumes a l'avantage d'être fondée sur des faits bien constitués, tandis que l'autre appuie ses fondations sur une supposition seulement".

On peut dire que la loi des volumes de Gay-Lussac, qui suggère à A. Avogadro (1811) et à A.M. Ampère (1814) indépendamment l'hypothèse qui porte leur deux noms, est un pas important pour confirmer l'atomisme chimique. "L'hypothèse qui se présente la première à cet égard et qui me 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". Cette hypothèse (appelée aujourd'hui loi d'Avogadro)

Symboles atomiques des éléments multiples

(tirés de : "A New System of Chemical Philosophy, Dalton")



dro-Ampère) mettra plus de cinquante ans pour être définitivement acceptée.

Dalton, dès 1801, en supposant les "atomes" de même volume, formule lui aussi cette hypothèse pour l'abandonner en 1803 lorsque, dans sa seconde théorie des mélanges de gaz, il est amené à postuler des volumes différents pour chaque sorte d'atome. Puisque les atomes des différents gaz ont des poids et des tailles différents et que leur "sphère de calorique" se touche, il ne peut y avoir le même nombre d'atomes dans l'unité de volume.

Ainsi la loi volumique de Gay-Lussac et l'hypothèse d'Avogadro-Ampère permettent aux chimistes une plus grande efficacité pour la détermination des poids atomiques par la mesure des densités de vapeur.

D) La loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques

Cette loi qui établit, en 1819, que "les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur", suppose l'acceptation de la théorie atomique.

Pour Dulong et Petit, l'atomisme daltonien très controversé, à l'époque, leur semble être une théorie acquise. Il est tout à fait naturel à leurs yeux de rapporter les propriétés individuelles des corps simples aux caractères des atomes qui les composent. "Nous avons essayé d'introduire dans l'étude de quelques-unes de ces propriétés qui paraissent plus intimement liées à l'action individuelle des molécules matérielles, les résultats les plus certains de la théorie atomistique. Le succès que nous avons déjà obtenu nous fait espérer non seulement que ce genre de considérations pourra contribuer puissamment aux progrès ultérieurs de la physique, mais que la théorie corpusculaire, à son tour, en recevra un nouveau degré de probabilité, et qu'elle y trouvera des moyens plus purs de discerner la vérité entre des hypothèses également vraisemblables".

Le poids atomique est le paramètre essentiel qui permet de passer des chaleurs spécifiques obtenues expérimentalement à celle de l'atome : et, ils s'en expliquent : "Pour passer des chaleurs spécifiques des particules elles-mêmes, il suffit de diviser les premières par les nombres de particules renfermées dans un même poids des substances que l'on compare. Car, il est clair que ces nombres de particules sont, pour des poids égaux

de matière, réciproquement proportionnels aux densités des atomes. On arrivera donc au résultat cherché en multipliant chacune des capacités déduites de l'expérience par le poids de l'atome correspondant".

Réciproquement, si l'on ne connaît pas le poids de l'atome en question, ou si l'on veut confirmation de sa valeur obtenue par d'autres méthodes, il suffira de diviser un nombre constant par la chaleur spécifique du corps simple solide constitué de ces atomes.

Cette règle est générale et, sauf pour quelques corps (carbone, bore, silicium), étonnamment conforme aux procédés de détermination des poids atomiques par voie chimique, elle complètement efficacement la règle d'Avogadro qui ne concerne que les corps pris à l'état gazeux.

Si on travaille volontiers avec les poids atomiques, on hésite encore à se prononcer sur l'existence de ces unités indivisibles que sont les atomes, mais comment refuser encore longtemps le droit d'existence à des unités dont on connaît le poids ?

E) L'isomorphisme

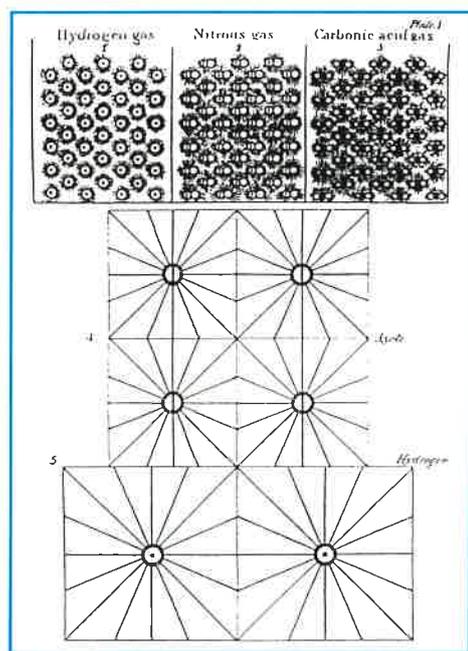
Les minéralogistes avaient essayé à plusieurs reprises d'établir un lien entre la composition chimique et la forme cristalline, de déduire même la composition chimique des "caractères extérieurs" de tel échantillon naturel (Linné, Romé de L'Isle,...). Plus tard, Nicolas Le Blanc découvrit que plusieurs sulfates se combinent parfaitement entre eux et en toutes proportions. "Ceux du fer et du cuivre sont dans ce cas et il en résulte toujours des rhomboïdes". Mitscherlich, en 1823, se pose les questions suivantes : "Différents corps combinés avec le même nombre d'atomes d'un ou de plusieurs éléments ont-ils la même forme cristalline ? L'identité de forme cristalline n'est-elle déterminée que par le nombre d'atomes ? Cette forme réelle est-elle indépendante de la nature chimique des éléments ?" La loi de Mitscherlich, que Berzelius nomme isomorphisme, permet d'établir le fait qui "consiste en ce que les corps qui sont composés d'un même nombre d'atomes assemblés de la même manière, affectent la même forme quand ils cristallisent". Ainsi, nous dit Berzelius, "lorsqu'un corps (dont la composition atomique est inconnue) est isomorphe avec un autre corps dont on connaît le nombre d'atomes. On peut regarder comme connu le nombre d'atomes des deux corps, l'isomorphie étant une suite mécanique de l'égalité dans la composition atomique".

Désormais, l'espérance de déduire la structure chimique d'un corps du seul examen de sa cristallisation perd de son caractère chimérique et devient même une règle féconde dans les travaux de laboratoire à condition d'être utilisée de façon prudente et rigoureuse.

On voit là que les chimistes font un pas dans la visualisation concrète des atomes dans l'architecture de la matière.

La notation chimique pour les atomes des différents corps simples proposée par Berzelius et qui sera conservée par la suite, facilite considérablement l'écriture des réactions chimiques. Sa théorie électro-chimique, intéressante en chimie minérale, s'avère inapte à expliquer les réactions entre corps organiques et les fulgurants progrès de la chimie organique, entre 1820 et 1840, posent les bases de la chimie structurale, la découverte de l'isomérisie et des réactions de substitution contribuent à faire envisager non plus les formules brutes des composés, mais aussi les formules développées dans l'espace.

Ainsi, dans la période que nous envisageons et malgré quelques années de doute, les chimistes en utilisant toutes sortes de précautions verbales, en faisant "comme si" les atomes existaient, s'en servent de plus en plus. A ce stade de développement de leur science, dans leurs opérations de synthèse et d'analyse, les atomes leur permettent de "pénétrer"



Disposition et arrangement de particules constituant des fluides élastiques et schématisation des atomes élastiques

(tirés de A New System of Chemical Philosophy, Dalton)

dans l'architecture intime de la matière. Il ont dans les mains un jeu de construction dont les briques sont les atomes chimiques de Dalton. Ainsi, leur représentation de la constitution intime de la matière devient de plus en plus, et presque malgré eux, réaliste.

Le concept de combinaison chimique s'étant clarifié, ils peuvent laisser aux physiciens le soin de s'emparer du domaine des fluides impondérables. D'ailleurs, l'hypothèse de ces fluides cessera bientôt d'être opératoire. Ainsi, après 1815, avec le déclin de l'influence de Laplace, on voit apparaître la théorie ondulatoire de la lumière de A. Fresnel et la théorie analytique de la chaleur de Fourier (1822).

Les physiciens, pour la plupart, procèdent à une mathématisation directe des phénomènes sans considération des causes physiques. Par exemple, les phénomènes de propagation de substance, qu'il s'agisse de la chaleur, de la lumière, de l'électricité, d'un sel en solution..., peuvent être traités en se dispensant de considérer la structure du milieu dans lequel elle diffuse. Il s'agit d'établir une "équation fondamentale" concernant les flux de substance qui s'écoule d'une couche élémentaire de matière à la suivante. Mais après cette phase de mathématisation indépendante de représentations réalistes, l'élaboration de la théorie cinétique des gaz va amener les physiciens à reconsidérer le modèle mécanico-moléculaire. Hérath détermine les premiers calculs sur les vitesses des molécules et, en 1858, Clausius introduit le concept de libre parcours moyen entre deux collisions moléculaires. Par divers procédés, on s'attache alors à déterminer les diamètres des molécules individuelles et leur nombre par unité de volume.

Par la suite, vers 1880, grâce aux progrès de la thermodynamique, l'approche phénoménologique et énergétique des pro-

blèmes est privilégiée. On s'oblige à nouveau à ne plus formuler d'hypothèses sur la structure ultime de la matière. Ainsi, l'approche rivale mécanico-moléculaire d'un Boltzmann est fortement critiquée par le courant positiviste et énergétiste : Ostwald en Allemagne, P. Duhem et M. Berthelot en France. Mais, en 1905-1906, Einstein et Smoluchowski vont pouvoir procéder à la vérification expérimentale de la théorie cinétique moléculaire grâce au mouvement brownien. La formule de distribution d'Einstein et la loi de Stokes contribuent à réfuter l'énergétisme et à faire accepter la théorie atomique. Les doutes au sujet de la "réalité" des atomes seront finalement dissipés vers 1911.

En définitive, il faudra aux physiciens et chimistes tout un siècle depuis l'atomisme chimique de Dalton jusqu'à l'interprétation théorique d'Einstein du mouvement brownien, pour faire définitivement évoluer la théorie atomique de la constitution de la matière d'une acceptation instrumentaliste à une acceptation réaliste.

RÉFÉRENCES

- [1] M. Scheidecker-Chevalier, R. Locqueneux, La Théorie Mathématique de la Combinaison Chimique d'A.M. Ampère, *Revue d'Histoire des Sciences* (à paraître, 1993).
 [2] R. Locqueneux, La naissance de l'électromagnétisme : une incompréhensible expérience, *Science et Vie*, hors série n° 166, mars 1989, p. 49.
 [3] R. Luft, A propos des notions d'élément et d'atome, *L'Actualité Chimique*, nov.-déc. 1991, p. 430-433, citation de Dalton, p. 431-432. ■

Le retour de Lavoisier à l'Académie des sciences

Le hasard fait bien les choses, dit-on ! A la fin du mois de novembre 1992, les Archives de l'Académie des sciences ont pu réintégrer dans leurs collections, enfin - c'est vraiment le cas de le dire - 346 lettres adressées à Lavoisier ou écrites par lui de 1784 à 1793, qu'archivistes et historiens désespéraient depuis longtemps de retrouver.

L'histoire de ces documents est une longue histoire qui remonte au début des années 1950. Lors de la mise en œuvre de la publication de la correspondance de Lavoisier, René Fric qui était, à l'époque, le maître d'œuvre de cette opération, obtint, au mépris de toute prudence, de se voir confier personnellement des manuscrits provenant de Lavoisier par l'Académie des sciences et également par les descendants de l'époque du savant. Le temps passa, l'âge aidant, l'inévitable se produisit et des mélanges intervinrent entre les deux fonds. Quand il mourut, vers 1970, ses héritiers, un peu désarmés, rendirent l'ensemble des papiers Lavoisier retrouvés chez lui à la famille descendant de Lavoisier. Ceux-ci, en fort honnêtes gens, rendirent à l'Académie des sciences ce qu'elle pensait lui appartenir.

Mais le hasard avait mis un peu de malignité dans cette affaire et elle ne s'arrête pas là. Les héritiers de René Fric n'avaient pas retrouvé tous les papiers de Lavoisier qu'il avait en sa possession et, un beau jour, alors qu'on démolissait la maison, un

inconnu passa par là, vit un placard qui béait, des documents anciens qui s'en échappaient, les ramassa et les garda chez lui... pendant plus de vingt ans.

C'est lui qui, il y a peu, appela l'Académie des sciences et exposa sa trouvaille ; au terme d'une négociation serrée, il accepta de remettre, entre deux trains, sur le quai venteux d'une gare du Centre de la France, les fameux papiers au conservateur des Archives de l'Académie. Ce geste permit aux lettres de Lavoisier, qui étaient restées dans le bureau de René Fric, puis dans un grenier pendant près de quarante ans, de reprendre enfin leur place dans le fonds Lavoisier des Archives de l'Académie des sciences, qui lui-même s'était, entre-temps, en 1991, enrichi des documents que conservaient encore les descendants de Lavoisier.

Pour l'heure, on peut donc dire qu'à l'exception de quelques papiers partis définitivement aux États-Unis dans les années 1950, l'intégralité des papiers de Lavoisier (correspondance, papiers scientifiques et politiques, gestion de ses biens, papiers de famille, etc.) est réunie aux Archives de l'Académie des sciences. Gageons que leur richesse saura susciter de nombreuses études sur la vie et l'œuvre de ce grand savant dont on commémorera, en 1994, le bicentenaire de la mort.

Christiane Demeulenaere
Archives de l'Académie des sciences