

Le langage chimique à la recherche de l'élément chimique

Ce mémoire est né d'une innocente interrogation que se firent un jour, déjà lointain, des collègues didacticiens qui, au cours de leurs recherches, se heurtaient à la définition de l'élément chimique. Ils ne trouvaient ni dans les écrits – encyclopédies, dictionnaires, manuels – ni dans les esprits soumis à leurs enquêtes, une réponse qui les satisfasse.

De réflexions en réflexions est né ce texte en trois parties justifié par le constat suivant :

En 1994, l'élément chimique n'a pas de définition satisfaisante. Preuve en est les publications et recherches didactiques récentes (2^e partie).

Revoir quelques millénaires de son histoire (1^{re} partie), constater dans les écrits et dans les esprits son statut actuel (2^e partie) permet d'analyser cette étrange situation (3^e partie).

Éclairages historiques sur l'élément

Bernadette Bensaude-Vincent * *maître de conférences*

Qui parle d'élément sait bien ce qu'il veut dire. C'est, en apparence, une notion primitive, élémentaire, aussi vieille que la science, presque immobile à travers les siècles. Et pourtant cette évidence est un piège. Que de travail et d'expériences, de disputes et de tourments à son sujet ! Un survol historique, même rapide, s'il s'interdit de chercher dans le passé des anticipations de nos modernes conceptions, peut révéler la complexité et la multiplicité des strates de signification du concept d'élément chimique.

Principe primitif

Le problème qu'affrontent les premiers physiciens ioniens est celui de la genèse du monde, du «cosmos», à partir

du chaos. La réponse de Thalès de Milet au VI^e siècle avant J.-C. est bien connue : au commencement était l'eau. L'océan primitif engendre, par un processus physique, la terre, l'air et le feu et toutes les substances qui forment l'univers. Ce que nous traduisons par le mot d'origine latine «élément» est donc principe originaire («arché») plus qu'unité de composition de la matière. Pour Héraclite d'Éphèse, toute chose vient du feu mais, dans les deux cas, le principe originaire est unique. C'est Empédocle d'Agrigente (490-435 avant J.-C.) qui a brisé l'unité primordiale, qui a osé penser l'élémentaire au pluriel. De un à quatre éléments, la nature du questionnement est changée. La terre, l'air, l'eau et le feu sont les «racines de toutes choses» (rhizomata). Ce ne sont pas vraiment les réalités concrètes que nous connaissons, mais plutôt des puissances divines qui s'unissent sous l'emprise de l'Amour et se séparent sous le régime de la Haine. Ainsi la

fonction des éléments, impérissables, éternels, est avant tout de garantir la permanence dans le changement et l'unité dans la variété. Empédocle explique cela métaphoriquement en comparant les quatre éléments aux couleurs que les peintres mêlent harmonieusement pour composer les tableaux les plus variés, suivant qu'ils prennent plus ou moins de chaque couleur. Ainsi le monde est-il un mélange d'éléments en proportions diverses.

Supports de qualités

Au IV^e siècle, Aristote (384-322 avant J.-C.) reprend la doctrine des quatre éléments contre les doctrines atomistes, et c'est à travers son œuvre qu'elle est passée à la postérité. Les quatre éléments sont pour lui des véhicules de qualités sensibles : la terre est le principe qui associe le froid et le sec ; l'air associe le chaud et l'humide ; l'eau le froid et l'humide et le feu le chaud et le sec.

* Université Paris X Nanterre, 200, avenue de la République, 92000 Nanterre.
Tél. : (1) 40.97.75.17 Fax : (1) 40.97.75.14.

chaud
 air feu
 humide sec.
 eau terre
 froid

On voit donc que les quatre éléments s'inscrivent dans une physique attentive aux qualités qui pour penser les mixtes privilégie le continu, le qualitatif. Par contraste, les doctrines atomistes rivales forgent un monde discontinu où des particules de matière homogène, uniforme, s'agrègent en vertu de leurs formes et mouvements.

Or – chose remarquable – la doctrine des quatre éléments est toujours enseignée au XVIIIe siècle et ne sera vraiment détrônée que par Lavoisier. Aussi a-t-on pu facilement croire que les chimistes balbutiaient dans les ténèbres jusqu'à ce que Lavoisier vienne fonder la chimie moderne. Ce découpage majestueux de l'histoire en périodes préscientifique et

scientifique occulte une évolution beaucoup plus complexe.

Déjà les alchimistes ont profondément modifié la notion d'élément. A la suite de Paracelse (1493-1541), ils admettent trois principes – Soufre, Sel et Mercure –, principes qui n'ont rien de commun avec les substances matérielles du même nom. Ce ne sont pas des réalités sensibles, ni des constituants matériels, ni des espèces chimiques stables, isolables, mais des agents de réaction : le soufre est responsable des combustions, le mercure est l'élément actif et le sel le principe passif de solidité. Ces trois principes n'éclipsent pas mais cohabitent avec la doctrine des quatre éléments.

De l'élément au corps simple

Le mécanisme triomphant au XVIIIe siècle a beaucoup discrédité ces notions d'éléments. Dans son ouvrage célèbre paru en 1661, *The Sceptical Chymist* Robert Boyle jette le doute sur toutes les doctrines de trois, quatre ou cinq éléments et suggère plutôt une explication de la matière en termes de corpuscules et d'agrégats. Quant à l'élément-principe, il change peu à peu d'attribution. Tandis que les chimistes diversifient les techniques d'analyse et les tests d'identification, Boyle, Etienne de Claves et Nicolas Lemery proposent, dès le XVIIe siècle, de définir l'élément par rapport aux opérations de décomposition. Etienne de Claves l'explique :

«L'élément est un corps simple qui entre dans la mixtion des corps composés et auxquels ils se peuvent finalement résoudre». Cité par H. Metzger, p. 52-53.

Et le *Cours de Chymie* de Nicolas Lemery diffuse largement cette nouvelle conception :

«Le nom de «principe» en chimie ne doit pas être pris tout à fait dans une signification exacte ; car

les substances à qui l'on a donné ce nom ne sont principes qu'à notre égard et qu'en tant que nous ne pouvons pas aller plus avant dans la division des corps, mais on comprend bien que ces principes sont encore divisibles en une infinité de parties, qui pourraient à plus juste titre être appelées principes». Cité par Pierre Duhem, p. 26.

L'idée qui s'impose en toute netteté, et se répand au XVIIIe siècle est celle de la relativité des éléments. Leur simplicité n'est pas celle des constituants universels et ultimes de la matière, mais plutôt celle qui correspond aux unités matérielles mises à jour dans les opérations chimiques de décomposition. Au nom de quoi P.J. Macquer peut encore défendre en 1778 la doctrine des quatre éléments dans l'article «principes» de la 2e édition de son *Dictionnaire de Chymie* car dit-il :

«De quelque manière qu'on décompose les corps, on n'en peut jamais retirer que ces substances (c'est-à-dire : la terre, l'air, l'eau et le feu) : elles sont le dernier terme de l'analyse chimique. Comme nous manquons de moyens pour les décomposer elles-mêmes ultérieurement, nous les regardons comme des substances simples, quoique peut-être elles ne le soient pas ; et on les nomme pour cette raison «principes primitifs ou éléments».

Produit du dernier degré de décomposition, le principe est-il pour autant une réalité concrète isolable ? Non dans le cas du feu ou «phlogistique», qui depuis E.G. Stahl est le principe de la combustion et de la calcination des métaux. Macquer distingue donc le «feu-principe», qui est toujours combiné, et rend compte de plusieurs réactions et propriétés, du «feu-élément» qui existe à l'état libre actif.

Mais le phlogistique, principe toujours invisible et caché, trouve un semblant de réalité concrète avec les débuts de la chimie pneumatique dans les années 1770. La découverte des gaz constituants de l'air est alors interprétée dans le cadre de la doctrine régnante de Stahl. On nomme «air phlogistiqué» ce que nous appelons «azote» et «air déphlogistiqué» le futur oxygène. Quand au futur hydrogène, alors connu comme «gaz inflammable», on l'identifie au phlogistique. On voit donc que la redéfinition de l'élément comme corps-simple n'a pas suffi à renverser la doctrine antique des quatre éléments.

Prédiction d'éléments par Mendeleev, 1871.
 (Van Spronsen J.W. *The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years*, Elsevier Amsterdam, 1969).

	Predictions	Déterminations
m. atom.	Eka*-aluminium	Gallium**
m. spéc.	68	69,9
vol. atom.	6,0	5,96
	11,5	11,7
	Ekabore	Scandium***
m. atom.	44	43,79
oxyde	Eb ₂ O ₃	Sc ₂ O ₃
m. spéc.	3,5	3,864
sulfate	Eb ₂ (SO ₄) ₃	Sc ₂ (SO ₄) ₃
bisulfate et alun non isomorphes		
	Ekasilicium Es	Germanium****
m. atom.	72	72,3
m. spéc.	5,5	5,469
vol. atom.	13	13,2
oxyde	EsO ₂	GeO ₂
oxyde, m. spéc.	4,7	4,703
chlorure	EsCl ₄	GeCl ₄
t-ébull.chlorure	<100°	86°
densité chlorure	1,9	1,887
fluorure	EsF ₄	GeF ₄ .3H ₂ O
non gazeux		solide blanc
éthylate	EsAe ₄	Ge(C ₂ H ₅ O) ₄
t.ébull.éthylate	160°	160°
m. spé.éthylate	0,96	un peu <1

* Eka : préfixe Sanskrit pour le numéro 1.
 **découvert en 1875 par Lecoq de Boisbaudran.
 ***découvert en 1879 par Nilson.
 ****découvert en 1886 par Winkler.

Le corps simple inscrit dans une chimie de l'analyse

En même temps que le phlogistique vont succomber les quatre éléments. Mais la doctrine multiséculaire n'est pas tombée en un jour, après une expérience cruciale. Quinze années d'expériences méthodiques, systématiques, et pas seulement sur le feu, ont été requises. En 1772, Lavoisier porte un premier coup au phlogistique en démontrant par des pesées précises lors d'une expérience de calcination d'un métal dans un vaisseau, que l'augmentation de poids du métal calciné se fait au détriment d'une partie de l'air contenu dans la cloche de verre. En 1777, il démontre le rôle de l'oxygène dans la combustion, et six ans après il proclame enfin que *«le phlogistique est un être hypothétique, une supposition gratuite»*. Avant de se décider à renverser la doctrine de Stahl, Lavoisier a, en outre, déterminé en 1785 la composition exacte de l'air atmosphérique et réalisé une spectaculaire expérience de décomposition et recombinaison de l'eau. Alors seulement Lavoisier est en mesure de réorganiser toute la chimie autour des notions de corps simple et composé. La réforme de la nomenclature chimique établie en 1787 marque un pas essentiel, et le *Traité élémentaire de Chimie* consacre la redéfinition de l'élément comme corps simple amorcée depuis plus d'un siècle :

«Si... 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 soient eux-mêmes composés d'un plus grand nombre de principes, mais puisque nous n'avons aucun moyen des les séparer, ils agissent à notre égard à la manière de corps simples et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve». (Œuvres, t.1, p.7.

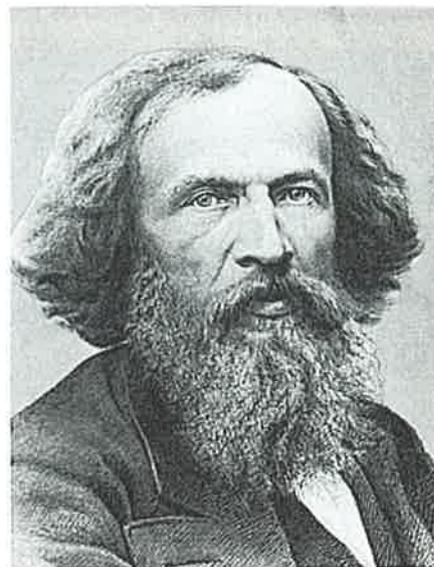
L'importance de Lavoisier tient à ce qu'il inscrit le concept dans le cadre d'un nouveau programme chimique. L'élément-corps simple devient un concept de base parce que Lavoisier définit la chimie comme science de

l'analyse : elle *«marche vers son but et vers sa perfection en divisant, subdivisant et resubdivisant encore»* (ibid. p. 137). Dès lors que la chimie se recentre sur les opérations analytiques au laboratoire, délaissant les questions d'occurrence et d'origine des substances réparties dans les trois règnes de la nature, minéral, végétal et animal, l'idée de principes constituants universels des corps devenait caduque.

Cela n'implique pas une rupture absolue avec le passé. Lavoisier conserve quelques vieux principes. Il a chassé le phlogistique, mais il compte le calorique parmi les éléments et lui prête un rôle central puisque c'est sa présence qui détermine l'état physique - solide, liquide ou gazeux - des corps. A l'oxygène, Lavoisier fait jouer le rôle d'un véritable principe, porteur d'une propriété, l'acidité. Enfin, Lavoisier maintient subrepticement une distinction entre l'élément-corps simple et l'élément-principe. La première classe de son tableau des corps simples s'intitule : *«Substances qui appartiennent aux trois règnes et qu'on peut regarder comme les éléments des corps»*. Et une note *«Sur la nature des éléments»* dans un projet de seconde édition du traité précise que toutes les substances n'ont pas droit au titre d'élément, car *«il faut encore qu'elle soit abondamment répandue dans la nature»*.

La quête d'un élément originaire

Au début du XIX^e siècle, le programme lavoisien d'analyses répétées fonctionne à plein, stimulé par un nouvel instrument, la pile de Volta, qui permet d'isoler par électrolyse des dizaines de corps simples. On pourrait donc s'attendre à voir rapidement disparaître toute trace des anciens principes. Elle subsiste néanmoins à l'horizon de la chimie. Les progrès de la chimie analytique réactivent en un sens la figure archaïque de l'élément. Plus l'analyse multiplie le nombre des corps simples - on passe d'une trentaine à l'époque de Lavoisier à la cinquantaine dans les années 1830 - plus on cherche l'élément unique d'où dériverait la multiplicité indéfinie des corps simples. D'après un savant anglais, Prout, la matière première originaire serait l'hydrogène. Le succès de cette hypothèse, formulée dès 1810, est



Dimitri Ivanovitch Mendeleev (1834-1907). Van Spronser J.W. (*The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years*, Elsevier Amsterdam, 1969).

fortement encouragé par le système des poids atomiques de Dalton qui attribue la valeur 1 à l'hydrogène. Comme, au début du XIX^e siècle, un grand nombre de poids atomiques étaient des nombres entiers, on pouvait y voir une preuve que tous les corps simples étaient formés à partir de l'hydrogène. Les décimales introduites par la suite n'ont pas freiné la quête de l'élément originaire : on a simplement décrété qu'il devait s'agir d'un élément inconnu de poids atomique égal à un demi ou un quart de celui de l'hydrogène. Plusieurs classifications des éléments sur la base du poids atomique ont été esquissées qui interprétaient les analogies chimiques comme des liens de parenté, et visaient à dresser une sorte d'arbre généalogique de la matière.

Pour comprendre la fortune d'une telle hypothèse, malgré les consignes de prudence positiviste qui règnent dans la chimie du XIX^e siècle, il faut souligner qu'elle n'est pas tout à fait étrangère à la logique du système lavoisien : d'une part, il invite à pousser toujours plus loin l'analyse, à chercher du toujours plus simple ; d'autre part, en installant l'ambiguïté entre les notions d'élément et de corps simple, il laisse toute latitude pour chercher par delà les multiples corps simples un élément ultime et unique.

L'élément distinct du corps simple

Bien qu'elle paraisse facile, presque évidente quand on songe au carbone qui

Système de Mendeleev (1879). Van Spronser J.W. (The Periodic System of Chemical Elements. A History of the First Hundred Years, Elsevier Amsterdam, 1969).

Eléments pairs										Eléments types						
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	I	II	III	IV	V	VI	VII		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
K	Ca	-	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	-	As	Se	Br
Rb	Sr	Yt	Zr	Nb	Mo	-	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
Cs	Ba	La	Ce	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	Er	Di(?)	Ta	W	-	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	-	-
-	-	-	Th	-	U	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

se présente sous forme de charbon, de graphite ou de diamant, la distinction entre élément et corps simple n'est pas immédiate. Elle passe par une autre distinction entre atome et molécule qui, elle-même, engage l'adhésion à une théorie atomique, durement controversée vers 1850. La distinction entre atome et molécule, impliquée dans la loi d'Avogadro, est longtemps rejetée par les chimistes, mais vers le milieu du siècle elle devient indispensable pour écrire des formules structurales en chimie organique. A l'initiative de Kekulé, un premier congrès international de chimie s'est réuni à Karlsruhe en 1860 pour débattre de cette question, et une majorité de chimistes décide d'adopter une distinction ainsi que les poids atomiques déterminés d'après la loi d'Avogadro.

Mendeleev, qui était de ceux-là, énonce la loi périodique neuf ans plus tard, et commence le mémoire où il publie sa découverte en ces termes :

«De même que jusqu'à Laurent et Gerhardt, on a employé les mots «molécule», «atome», «équivalent», les uns pour les autres indistinctement, de même aujourd'hui on confond souvent les expressions de «corps simple» et d'«élément». Chacune d'elles a cependant un sens bien distinct et qu'il importe de préciser pour éviter les confusions dans les termes de la philosophie chimique. Un corps simple est quelque chose de matériel, métal ou métalloïde, doué de propriétés physiques, et capable de réactions chimiques. A l'expression de «corps simple» correspond l'idée de

«molécule» (...). Il faut réserver au contraire le nom d'éléments pour caractériser les particules matérielles qui forment les corps simples et composés et qui déterminent la manière dont ils se comportent au point de vue physique et chimique. Le mot «élément» appelle l'idée d'atome». (Mendeleev, *Le Moniteur scientifique*, mars 1879, 21, p. 693).

Pourquoi Mendeleev accorde-t-il priorité à ces définitions ? Pourquoi répète-t-il à chaque occasion que le congrès de Karlsruhe fut une étape décisive dans la construction du système périodique ? Mendeleev entend classer des éléments et non des corps simples, comme le précise l'énoncé de la fameuse loi périodique :

«Les propriétés des corps simples et composés dépendent d'une fonction périodique des poids atomiques des éléments pour la seule raison que ces propriétés sont elles-mêmes les propriétés des éléments dont ces corps dérivent». (Mendeleev, *Principes de Chimie*, t.2, p. 351).

La distinction entre élément et corps simple commande, en fait, toute la recherche de Mendeleev et révèle un programme différent de celui de Lavoisier. Au lieu de définir la chimie par l'analyse, Mendeleev lui assigne pour but : «d'approfondir les rapports entre la composition, les réactions et les qualités des corps simples et composés, d'une part, et les qualités intrinsèques des éléments qui y sont contenus, d'autre part, pour pouvoir déduire du caractère déjà connu d'un élément toutes les propriétés de ses combinai-

sons». (*Le Moniteur Scientifique*, 21 mars 1879, p. 69).

L'axe directeur de la théorie chimique n'est donc plus le va-et-vient entre corps simple et composé, mais la distinction entre la réalité concrète des corps simples et composés, d'un côté, et la réalité abstraite invisible mais causale des éléments, identifiés par leur poids atomique. Ce déplacement conditionne la classification périodique. Il a fallu dépasser le terrain strictement expérimental et faire un pas dans l'abstraction pour classer des éléments encore inconnus. Car seul un élément est, au sens strict, prévisible ; les corps simples n'existent, par définition, qu'une fois isolés au terme d'une analyse. Et la classification périodique, une fois construite, parachève ce déplacement car Mendeleev tente de systématiser toute la chimie autour de la loi périodique, d'expliquer et de prévoir toutes les propriétés et toutes les combinaisons possibles. Enfin, Mendeleev condamne toute recherche de l'élément originaire et combat avec amertume, rage, acharnement, tous ceux qui exploitent son tableau périodique pour étayer l'hypothèse de Prout. Car les éléments sont, pour lui, d'authentiques individus, irréductibles et intransmutables.

«Kant pensait qu'il existe dans l'Univers deux objets qui provoquent l'admiration et la vénération des hommes : la loi morale au dedans et le ciel stellaire au-dessus de nous. En approfondissant la nature des éléments et la loi périodique, il faut ajouter un troisième objet : la nature des individus élémentaires partout autour de nous,

*attendu que, sans ces individus, nous ne pourrions pas nous faire une idée du ciel stellaire et que la notion d'atomes révèle à la fois la singularité des individualités, la répétition infinie des individus et leur sujétion à l'ordre harmonique de la nature». (Faraday Lecture, *Le Moniteur scientifique*, 1889, p. 895).*

Cette conviction est une sorte de «credo» qui guide Mendeleev pendant toute la patiente élaboration du tableau périodique et sort renforcé par le résultat obtenu. Sans préjuger des possibilités ultérieures de division ou de transmutation, les éléments chimiques apparaissent comme des individus définis par leur place dans un système. En assignant une case unique à chaque élément, le tableau de Mendeleev redéfinit l'individualité des éléments chimiques, en termes d'unité d'échange ou de combinaisons, maille d'un réseau de relations matérielles.

Une notion éclatée

Fort de sa foi en l'individualité des éléments, Mendeleev a refusé jusqu'à la fin de sa vie d'admettre leur transmutation dans les phénomènes radioactifs. Il soupçonne dans la découverte du radium et celle des électrons une sorte d'égarement, de retour à l'alchimie. Mendeleev tente de sauver l'individualité en péril en imaginant une explication de la radioactivité à partir de mouvements d'éther et, poussant jusqu'aux limites la puissance heuristique de son système, il conçoit l'éther comme un élément chimique très léger, très inerte, et lui assigne une place dans le tableau, au-dessus du groupe 0, dans la colonne des gaz rares.

Chacun sait que le système périodique a survécu bien que l'individualité de l'élément soit brisée. Du côté des physiciens, la quête des éléments ultimes et primitifs est repartie de plus belle et l'élémentaire se dit des particules ultimes recherchées, à grand frais. Mais, du côté des chimistes, qu'est devenu l'élément ? Dans les années 1920, à l'heure des grands débats sur la structure de l'atome, les professeurs de chimie chargés de rédiger des manuels sont en plein désarroi. Les définitions de l'élément varient d'un ouvrage à l'autre et parfois d'une page à l'autre. La solution la plus courante consiste à conserver le concept d'élément individuel au prix d'une restriction, plaçant les transmutations radioactives à l'écart de la chimie. L'élément est alors défini comme ce qui est indécomposable ou non transformable par les moyens chimiques ordinaires. Georges Urbain, au contraire, interprétant la radioactivité provoquée comme un processus analytique dans lequel l'hydrogène est le terme ultime de décomposition de l'azote ou du phosphore, déclare périmée la notion de corps simple, mais il proclame l'actualité d'un concept très abstrait d'élément :

«Ce quelque chose de commun à un corps simple et à toutes ses combinaisons présente un caractère nettement mystérieux. Cependant son existence nous semble indiscutable encore qu'il n'y ait positivement là qu'une vue de l'esprit. C'est ce que j'appellerai provisoirement un élément». (Les notions fondamentales d'élément chimique et d'atome, 1925, p. 9).

Définition provisoire, en effet, car dans les années 1920 la définition des

concepts de base n'est plus l'affaire d'un individu, si influent soit-il, mais d'un collectif représentant la communauté chimique internationale au sein de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée). En 1923, la commission chargée de définir l'élément, passant outre les réticences de son président Georges Urbain à l'égard de la théorie atomique, adopte une définition de l'élément comme un ensemble d'atomes de même numéro atomique. Ainsi l'individualité chimique se trouve redéfinie comme le système périodique, ordonné non plus sur le poids atomique mais sur le numéro atomique. La référence à la structure de l'atome permet à la fois de surmonter la difficulté des isotopes et d'échapper à l'abstraction de «quelque chose de commun...». Mais permet-elle de faire l'économie des définitions plus anciennes ?

D'après ce rapide survol, on voit que l'histoire ne révèle en rien la marche triomphale d'un concept, qui sortirait bien formé d'une révolution, solidement rivé à l'expérience, oublieux de son passé métaphysique ou alchimique, pour être adopté à l'unanimité, comme concept fondamental de la chimie moderne. On observe certes, dans la longue durée, que la définition de l'élément change plusieurs fois, profondément. Étant donné la diversité des contextes théoriques où s'inscrivent les définitions successives de l'élément, celui-ci assume au fil de sa longue histoire des fonctions très variées : d'origine primordiale, de conservation des qualités, de limite à la décomposition, d'unité de combinaison.