

## Il y a de la chimie dans l'air

**Bernard Authier\*** docteur ès sciences

**Summary :** *The chemistry history is linked to the atmospheric components discoveries*

*The history of chemistry is tightly linked to the discovery, in three steps, of the gaseous components of the atmosphere.*

*The chemistry birth, at the end of the eighteenth century is a direct consequence of the characterization of nitrogen and oxygen gases by Lavoisier. One century later, the noble gases discovery by Rayleigh and Ramsey is the crowning achievement of the periodic system of the elements classification. Last, the localization, by Fabry, of the ozon layer and its explanation open, to the chemist investigations, the large spaces where photodissociation and ionisation are the main processes.*

**Mots clés :** *Histoire de la chimie, Lavoisier, Rayleigh, Fabry.*

**Key-words :** *Chemistry history, Lavoisier, Rayleigh, Fabry.*

### Il y a de la chimie dans l'air

Pour preuve, voici en trois épisodes, la découverte des principaux gaz atmosphériques.

A la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, les premières découvertes, celles de l'azote et de l'oxygène, renversent quelques-uns des grands mythes de l'Antiquité et donnent naissance à la chimie, grâce à Lavoisier (*tableau I*).

Un siècle plus tard, Rayleigh se livre à une véritable enquête policière sur la densité de l'azote qui semble varier selon son origine. Il finira par débusquer l'argon, avec l'aide de Ramsay. Cette découverte sera bien vite suivie de celle des autres gaz rares, qui viendront s'inscrire, tout naturellement, dans la 8<sup>e</sup> colonne du tableau de Mendéléïev : une consécration pour ce dernier.

Le 3<sup>e</sup> épisode s'ouvre au début du XX<sup>e</sup> siècle avec la mystérieuse absorption du rayonnement ultraviolet solaire par l'atmosphère. On pense à l'ozone, mais impossible d'en trouver trace. Fabry et Buisson, deux professeurs de la faculté des sciences de Marseille, résoudre le problème, ouvrant à la chimie les grands espaces, là où les chocs sont rares tandis que les phénomènes de photodissociation et d'ionisation deviennent essentiels.

### Naissance de la chimie

#### Un bon point de départ

La première étape va bénéficier d'un double héritage.

L'un, venant des Grecs, surtout marqué par Aristote, le premier philosophe adopté en Occident et d'autant mieux

Cette conférence a été donnée le 5 novembre 1999, au centre Saint Charles à Marseille (université de Provence), dans le cadre de l'Année internationale de la chimie.

\* Bernard Authier, D15-16, 58, avenue des Caillols, 13012 Marseille.  
Tél. et fax : 04.91.93.61.12.  
E-mail : authierb@free.fr

**Tableau I.**

1723	Stahl	Publication de la théorie du phlogistique : unification de la combustion et de l'oxydation
1757	Black	Identification de l'air fixé (gaz carbonique)
1766	Cavendish	Identification de l'air inflammable (l'hydrogène)
1772 à 1774	Priestley, Scheele, Cavendish, Daniel Rutherford, Lavoisier	Découverte de l'air phlogistique (azote) En brûlant, les métaux perdent leur phlogistique et gagnent du poids
1774	Priestley, Scheele	Découverte de l'air déphlogistique (oxygène)
1776	Lavoisier	Oxydoréduction du mercure et de son oxyde. Analyse de l'air : air « vital » et air « méphitique ». Rejet du phlogistique
1781	Priestley, Cavendish	Synthèse de l'eau confirmée par Lavoisier
1785	Lavoisier	Synthèse et décomposition de l'eau
1787	Lavoisier, Morveau, Berthollet, Fourcroy	Publication de la <i>Méthode de nomenclature chimique</i> Définition du corps simple
1789	Lavoisier	Abandon définitif du phlogistique Publication du <i>Traité de chimie élémentaire</i>
1804	Gay-Lussac	Composition de l'air à l'altitude de 7 000 m

accepté par l'Église que sa conception de l'Univers ne s'oppose pas à celle de la Genèse. Pour Aristote, la Terre est composée de quatre éléments stratifiés de bas en haut : la terre, l'eau, l'air et le feu. Comme Empédocle, il pense que les forces du Bien et du Mal sont intervenues pour opérer des mélanges produisant des combinaisons bénéfiques ou maléfiques selon que l'une ou l'autre de ces forces l'a emporté !

Un concept apparemment dérisoire, mais qui recouvre, en fait, un héritage positif. Il y a d'abord l'universalité et l'intemporalité des lois de la nature et surtout une curiosité pour la nature profonde des choses, abordée en toute liberté d'esprit. Il fallait « respecter les apparences », d'où la priorité donnée à l'observation (la mesure viendra plus tard), et donner ensuite une interprétation logique, sanctionnée par l'obligation de convaincre : une forme de démonstration avant la lettre.

L'autre, celui de l'alchimie encore bien vivante, qui cache sous un fatras de notions irrationnelles, des instruments comme la cornue ou la cuve à eau pour recueillir les gaz (Hales 1677-1761) et des procédés de fabrication ou de purification de nombreuses substances aux noms fleuris comme « l'esprit de Vénus » (l'acide acétique), « la lune cornée » (le chlorure d'argent) ou encore « l'huile de vitriol » (l'acide sulfurique).

A cet héritage, il faut ajouter les progrès de la physique au siècle précédent. Torricelli a prouvé que l'atmosphère avait un poids et Boyle-Marriottte, que l'air était compressible et élastique. On sait donc manipuler l'air, le mesurer et faire le vide. On dispose aussi de la machine électrostatique de von Guéricke (un disque qui s'électrise en tournant au contact de deux boules de chiffon) et de verres « ardents », ces grandes loupes grossières, suffisantes pour concentrer l'énergie solaire.

En ce début du XVIII<sup>e</sup> siècle, le scientifiquement correct se résume simplement. L'air et l'eau sont des éléments, c'est bien normal puisqu'on ne sait pas les décomposer. Le feu est devenu le phlogistique, un principe attaché aux substances, un peu comme l'âme l'est au corps et Stahl, son grand prêtre, explique les combustions et les oxydations par des transferts de phlogistique. Certaines substances en sont riches, tel le bois, dont la flamme est bien la preuve de la perte de son phlogistique.

Comme la conception d'Aristote, la notion de phlogistique est loin d'être entièrement négative. Rey, Boyle, Hooke et Lomonossov avaient bien vu le rapport entre l'air, la combustion et l'oxydation, mais c'est à Stahl que revient le mérite de l'unification de ces deux aspects d'une même réaction.

## La chasse aux airs

Black donne le coup d'envoi en 1757. Il fait une thèse de pharmacie sur le carbonate de magnésium qu'il calcine. Il en recueille un air (gaz carbonique), impropre à la combustion et à la respiration (ce sont les deux critères qui seront longtemps utilisés pour caractériser les airs), qu'il qualifie d'air fixé, sous-entendu sur une « chaux », nom donné aux oxydes métalliques à l'époque.

L'expérience sera reprise et Cavendish, neuf ans plus tard, croît avoir isolé le phlogistique en recueillant l'air dégagé par l'attaque d'un acide sur un métal : il qualifie cet air d'inflammable (l'hydrogène). Remarquons que personne ne parle encore de gaz, il s'agit seulement d'airs aux différentes qualités, mais visiblement il y en a plusieurs et une véritable « chasse aux airs » va s'engager.

Chacun travaille isolément et publie dans un délai plus ou moins long, si bien que la chronologie des découvertes est

difficile à établir. Il semble bien cependant que Priestley soit le premier à isoler l'air phlogistique (l'azote) en faisant chauffer, avec une lampe, du mercure dans un « vaisseau fermé », pendant douze jours. Il voit apparaître les taches rouges de l'oxyde formé, tandis que l'air est devenu impropre à la respiration et à la combustion. Comme fait le bois en brûlant, le métal, en s'oxydant, a perdu son phlogistique, il est donc logique que l'air restant l'ait gagné, d'où son nom d'air phlogistique.

Où les choses se gâtent, c'est que l'oxyde est plus lourd que le métal initial. Priestley et ses contemporains s'en sortent en attribuant aux métaux un phlogistique négatif, mais cette absurdité va attirer l'attention de Lavoisier, qui refait l'expérience.

Lavoisier n'est plus un débutant, sa fortune en fait, depuis 1768, un fermier général avec un emploi du temps chargé, mais aussi des revenus élevés qu'il consacre à l'équipement de son laboratoire. Depuis 1768, il est à l'Académie, grâce à une étude sur l'éclairage des villes. Comme tous les scientifiques de l'époque, il s'engage dans les études les plus diverses, de l'alimentation en eau de Paris à l'hypnotisme, la viande frelatée, la montgolfière en passant par la conservation de l'eau sur les bateaux... Pour le seconder, il a la chance d'avoir épousé en 1771 Mlle Paulze<sup>1</sup>, qui dessine à merveille et va illustrer ses publications, lui servant aussi de secrétaire. Elle ira même jusqu'à apprendre l'anglais pour lui traduire les textes de ses collègues d'outre-Manche.

Revenons à l'oxydation du mercure. A la différence de ses collègues, Lavoisier fait un bilan de poids (ce souci du bilan lui vient peut-être de son activité professionnelle), toujours est-il qu'il observe : « *le mercure absorbe l'air et ne cède rien* ».

En 1774, Priestley fait l'expérience inverse : il concentre les rayons solaires avec un grand verre ardent sur de l'oxyde de mercure. Le mercure réapparaît, tandis qu'il se dégage un air qui avive les combustions (l'oxygène). Dans sa logique, il le qualifie de déphlogistique. Priestley, ce grand scientifique, a donc découvert les deux faces de l'oxydoréduction, réaction fondamentale de la chimie, mais son explication est fautive et il n'en changera pas.

De passage à Paris, Priestley expose ses travaux à Lavoisier qui refait l'expérience et l'interprète tout autrement. Il qualifie de « vital » l'air recueilli et constate que le poids des constituants initiaux est égal à celui des constituants finaux. C'est le fameux « *rien ne se perd, rien ne se crée* », qui n'est sans doute pas de Lavoisier, mais qui résume si bien son état d'esprit...

Pour Lavoisier, l'air est donc constitué de deux composants pesants : l'air « vital » et l'air « méphitique » dont il mesure les proportions, faisant ainsi la première analyse de l'air.

Visiblement, le phlogistique n'apporte aucune explication complémentaire, alors pourquoi garder un principe inutile ? Ses amis tentent un moment de le sauver en définissant la combustion comme une combinaison « *où l'air se substitue au phlogistique contenu dans le corps combustible, ce dernier étant libéré sous forme de lumière* », mais c'est un combat d'arrière-garde dont la décomposition de l'eau va achever la défaite.

Priestley et Cavendish, qui a repris à son compte l'exigence quantitative de Lavoisier, réalisent, indépendamment, la synthèse de l'eau en brûlant un mélange d'air déphlogistiqué et d'air inflammable ainsi qu'en faisant passer une décharge électrique dans un mélange d'un volume pour deux des mêmes gaz, avec toujours une interprétation inexacte. Lavoisier refait l'expérience et là-encore, il va plus loin. Il envoie la « rosée » obtenue dans le fût d'un fusil chauffé au rouge : l'eau est partiellement décomposée, l'oxygène se fixe sur le fer et il recueille de l'hydrogène. L'eau est donc formée de deux gaz, l'oxygène et l'hydrogène. Cette fois, Lavoisier ne parle plus d'airs.

### Avec une nomenclature et un enseignement, la chimie devient autonome

Guyton de Morveau initie une nouvelle nomenclature rendue nécessaire par le foisonnement des dénominations héritées de l'alchimie, mais très vite, Lavoisier y imprime sa marque. Moins connue que son analyse de l'air, cette nomenclature est tout aussi importante. Elle est basée sur les éléments qui sont « toutes les substances que nous n'aurons pu décomposer par aucun moyen ». La porte est ainsi ouverte aux découvertes ultérieures<sup>2</sup>. Les substances sont ensuite regroupées et classées par familles et propriétés.

À côté du cuivre, du soufre, de l'arsenic, etc., les gaz figurent comme éléments à part entière, nommés d'après leur propriété caractéristique : hydro-gène (générateur d'eau), oxygène (générateur d'acide<sup>3</sup>), azote (privatif de vie), tandis que les corps simples, à l'origine des composés, sont rappelés par un préfixe (exemple : sulfate cuivreux). Lavoisier introduit aussi des suffixes qui permettent de classer les composés d'après leur degré d'oxydation. Par exemple, les suffixes « ique » et « eux » décrivent les acides par ordre d'oxydation décroissant, comme les acides sulfurique et sulfureux auxquels il correspond des sels : les sulfates et sulfites.

Ainsi, la nomenclature n'est plus un simple catalogue, mais un condensé des propriétés des corps, une arme de plus contre le phlogistique dont il enlève les derniers bastions, à l'exception toutefois des britanniques qui restent longtemps réfractaires aux idées de Lavoisier, comme les Français l'avaient été aux découvertes de Newton.

Cette nouvelle nomenclature va s'imposer progressivement, elle subsiste encore aujourd'hui.

Lavoisier publie ensuite un *Traité élémentaire de chimie* où il organise l'ensemble de la chimie autour de l'analyse, laissant de côté la question des affinités sur laquelle Newton, mal inspiré par les succès de la gravitation, a échoué. L'enseignement de Lavoisier est révolutionnaire, il exclut la tradition et les tours de mains au profit des instruments de mesure : la balance bien sûr, mais aussi le thermomètre, le gazomètre et le calorimètre à eau qu'il a inventé avec Laplace.

Avant d'être emporté par la Révolution, il aura encore le temps d'effectuer des études physiologiques sur le métabolisme, démontrant le lien entre la quantité de nourriture absorbée par un individu et l'effort fourni. La respiration, qu'il assimile à une combustion, retient aussi son attention

et il attribuera la couleur rouge du sang à des oxydes de fer et de mercure.

Il sera condamné à mort et guillotiné, en tant que fermier général, pendant la Terreur, après un procès digne de la Révolution culturelle<sup>4</sup>.

### Découverte des gaz rares

Les découvertes suivantes (*tableau II*) ne viendront qu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, le temps pour la chimie d'effectuer une prodigieuse mutation marquée par les questions d'affinité, avec l'énigmatique covalence<sup>5</sup>, et la difficile gestation de la théorie atomique.

Tableau II - Les gaz rares, l'hélium.

1783	Cavendish	Doute sur la pureté de l'air phlogistique (azote)
1815	Prout	Hypothèse sur la brique primordiale (l'atome d'hydrogène)
1868	Janssen, Lockyer	Découverte (indépendamment) de l'hélium dans le spectre solaire
1869	Mendéléïev	Classification périodique des éléments
1877	Cailletet	Liquéfaction de l'oxygène
1886	Crookes	Hypothèse sur l'existence d'isotopes
1891	Hillebrand	Étude d'un minerai d'uranium (uranite)
1895	Rayleigh, Ramsay	Découverte de l'argon
1895	Ramsay	Découverte de l'hélium atmosphérique
1898	Ramsay, Travers	Découverte des autres gaz rares : néon, krypton, xénon
1900	Dorn	Découverte du radon

Pour cette dernière, on se souvient du *Discours de la méthode* de Descartes : « n'admettre en sciences que la raison » en rejetant par « le doute méthodique » les mythes et les préjugés. Or, ces atomes décrits par Démocrite, qui les a vus ? Par ailleurs, les éléments primordiaux, le phlogistique, le calorique et l'éther<sup>6</sup> ont laissé un goût amer...

À la fin du siècle, le point de vue atomiste finit par l'emporter presque partout, la loi d'Avogadro-Ampère a fait des émules et Wurtz définit l'atome comme « la plus petite masse capable d'exister en combinaison », tandis que la molécule est « la plus petite quantité capable d'exister à l'état libre ».

Mendéléïev a parfaitement compris la différence entre la molécule et l'atome qui seul caractérise les propriétés chimiques de l'élément. Il a bien vu, par exemple, que la molécule d'azote était peu réactive contrairement à « l'élément » azote aux propriétés chimiques voisines de celles du phosphore.

L'examen des propriétés chimiques des atomes amène Mendéléïev à distinguer huit familles d'éléments et il classe ces derniers, par masse atomique croissante, dans huit colonnes, des plus électronégatifs aux plus électropositifs, réservant (provisoirement) la 8<sup>e</sup> colonne aux éléments de transition.

Pour respecter la cohérence, il fait des inversions (les isotopes ne sont pas connus) et laisse des cases vacantes quand les éléments correspondants manquent. La renommée de Mendéléïev ira croissant au fur et à mesure que les cases vides de son tableau seront remplies<sup>7</sup>.

## Une question à la mode

Paradoxalement, dans cette ambiance encore dubitative à l'encontre de l'atome, l'hypothèse bien plus hardie de Prout revient à la mode. Prout postule que l'atome d'hydrogène est la brique élémentaire à partir de laquelle tous les corps simples sont constitués. La masse atomique de chaque corps simple devrait donc être un multiple de celle de la demi molécule d'hydrogène.

La course à la précision sur les masses atomiques est lancée. A Cambridge, on mesure la masse atomique de l'oxygène et on trouve 15,96. Ce n'est pas 16 ! Rayleigh et ses collègues cherchent une explication, mais en vain. Ils abandonnent l'oxygène et cherchent, à tout hasard, du côté de l'azote.

Rayleigh commence par isoler l'azote à partir de l'air, qu'il débarrasse du gaz carbonique et de l'oxygène par un **barbotage dans l'ammoniaque**, suivi d'un passage sur du cuivre porté au rouge. L'excès d'ammoniac est absorbé par un acide et l'eau par un desséchant. Reste l'azote dont une partie provient de la décomposition de l'ammoniac. Rayleigh refait plusieurs fois la mesure et obtient des résultats concordants pour le poids moléculaire de l'azote.

Rayleigh s'avise alors qu'une deuxième méthode de mesure conforterait son étude (à moins qu'il se soit aperçu que le barbotage de l'air dans l'azote est bien inutile, vue la faible teneur en gaz carbonique...). Il fait cette fois **passer l'air, directement**, sur du cuivre porté au rouge pour éliminer l'oxygène. Surprise, la masse moléculaire de l'azote est plus élevée d'un millièbre. Rayleigh recommence et retrouve la même différence.

Faute d'explication, il lance un appel à idées dans le journal *Nature*. Pas de réponse, sinon l'hypothèse qu'une partie des molécules d'azote provenant de l'ammoniac se dissocie et donne peut être de l'azote atomique N stable, abaissant d'autant la masse moléculaire de l'hypothétique mélange  $N_2 + N$ .

## Les petites différences font les grandes découvertes

A Cambridge, les discussions vont bon train. Si la différence est due à une dissociation de l'azote moléculaire  $N_2$  en azote atomique N, il est probable que ce dernier se recombine au bout d'un certain temps. C'est en tout cas ce que suggère l'éphémère existence des composés intermédiaires des synthèses organiques. Rayleigh conserve donc son gaz huit mois, le pèse à nouveau et retrouve le même écart. Il tente aussi, sans succès, de dissocier l'azote par des décharges électriques.

Deux ans plus tard, Rayleigh, loin de chercher à réduire la différence, va s'efforcer de la mettre en évidence. Dans la première méthode, seule une partie de l'azote provenait de l'ammoniac, il va maintenant **exclure tout apport d'azote atmosphérique**, dans l'espoir d'une différence de masses moléculaires encore plus grande.

Rayleigh décompose différents composés nitrés (nitrite d'ammonium, urée, etc.) et trouve effectivement une différence cinq fois plus grande.

Obtenir une telle précision n'est pas une mince affaire (il faut, en particulier, éviter toute trace d'hydrogène qui, très vite, allégerait la masse moléculaire finale). Rigueur, habi-

leté, persévérance, Rayleigh réunit toutes les qualités d'un expérimentateur hors pair.

Devant une apparente impasse, Rayleigh conclut : puisque l'azote atomique n'existe pas à l'état libre, la seule explication plausible à l'excès de densité de l'azote atmosphérique est la présence d'un constituant plus lourd, inerte.

## Rayleigh a les moyens qui manquaient à Cavendish

Son collègue Dewar lui signale alors que, depuis Cavendish, la question n'a guère été étudiée. Rayleigh reprend les textes et, surprise, découvre que Cavendish, avec son vocabulaire, s'était également posé la question de la pureté de l'azote atmosphérique. Comme l'avait tenté Cavendish, mais avec des moyens techniques très supérieurs, Rayleigh et Ramsay vont éliminer l'azote pour ne garder que ce qu'ils soupçonnent être un élément nouveau.

Ils reprennent la méthode de Cavendish en oxydant un mélange d'azote atmosphérique et d'oxygène par des décharges électriques à haute tension sur une cuve à mercure. Les vapeurs rouge orangé des oxydes d'azote formés sont éliminées par un fragment de potasse flottant sur la cuve à mercure. Ils éliminent ensuite l'oxygène excédentaire et il reste un gaz apparemment inerte.

Depuis Cavendish, les moyens ont bien changé. Au lieu des étincelles isolées d'une machine électrostatique à friction, Rayleigh et Ramsay utilisent, des heures durant, les trains de décharges à plus de 2 400 V du générateur de l'université et des électrodes de platine dont ils découvrent la longévité. Là où Cavendish avait un doute, Rayleigh a maintenant une certitude, sous la forme d'un résidu gazeux, d'un peu plus d'un centième de l'azote initial, qui reste à identifier. Ce gaz, au spectre caractéristique, est chimiquement inerte d'où son nom de baptême : argon, du grec *argos* = inerte. Ses chaleurs spécifiques, à pression et à volume constant, révèlent un gaz monoatomique (loi de Dulong et Petit). Il entre dans la 8<sup>e</sup> colonne du tableau de Mendéléïev, intermédiaire entre les éléments les plus électropositifs et les plus électronégatifs. Une colonne qui sera rapidement complétée.

En cherchant une nouvelle source d'argon, dans un minerai d'uranium<sup>8</sup>, Ramsay découvre un gaz atmosphérique nouveau, inerte lui aussi. Son spectre se révèle être celui de l'hélium<sup>9</sup>, identifié peu de temps auparavant par Janssen et Lockyer dans le spectre de la chromosphère, au cours d'une éclipse solaire, en 1868.

Ramsay, utilisant la technique de liquéfaction des gaz, détermine ensuite le point d'ébullition de l'argon et s'aperçoit qu'il n'est pas seul. Il va ainsi séparer et identifier, par leur point d'ébullition et leur spectre, le krypton, le néon et le xénon.

Deux ans plus tard, la dernière case de la colonne des gaz rares était remplie avec la découverte du radon<sup>10</sup> par une tout autre voie : celle de la désintégration radioactive du radium.

## Le triomphe du travail d'équipe

Du soupçon de Cavendish aux résultats incontestables de Rayleigh et Ramsay, il y a un monde. Les moyens,

tout comme l'état des connaissances, sont évidemment très différents. On assiste à Cambridge à l'émergence de la recherche expérimentale moderne. Dans sa longue quête du Graal (quatre ans...), Rayleigh n'est pas seul. A l'inverse de Cavendish, il discute avec ses collègues dans une ambiance d'émulation. A coup sûr, Cambridge a atteint ce qu'on appelle aujourd'hui la « masse critique », celle d'un centre de recherche pluridisciplinaire où chacun peut trouver, dans son secteur et dans les domaines connexes, la coopération de collègues hautement compétents.

De belles découvertes restent néanmoins à la portée de petites équipes ; l'étape suivante va nous le montrer.

## La couche d'ozone

### Et l'ozone ? Cette fameuse couche d'ozone ?

Depuis longtemps, on avait remarqué près des machines électrostatiques une odeur que l'on attribuait à l'électricité, jusqu'à ce que Schönbein, un chimiste suisse, l'identifie comme caractéristique d'un gaz nouveau : l'ozone dont la molécule est formée de trois atomes d'oxygène.

Houzeau en décelait bientôt, par une méthode chimique, de très petites quantités dans l'air et on en serait resté là, en ce qui concerne l'atmosphère, sans la montée progressive d'une énigme : pourquoi le soleil et les étoiles n'émettaient-ils plus en-deçà de  $0,3 \mu\text{m}$ , contrairement à de nombreuses sources observées en laboratoire (en particulier l'étincelle électrique).

Cornu, un astronome français, prend des clichés du spectre solaire et s'aperçoit que lorsque le soleil est bas sur l'horizon, la bande d'absorption est un tout petit peu plus large. Cet élargissement coïncide avec une plus grande épaisseur d'atmosphère traversée, ce qui l'incite à penser que l'atmosphère joue un rôle dans l'absorption du spectre ultraviolet solaire.

A la même époque, Hartley découvre, en laboratoire, que l'ozone absorbe l'ultraviolet de façon tout à fait exceptionnelle, à l'endroit même où le spectre solaire disparaît. L'ozone serait-il à l'origine de cette absorption ?

Reste à le déceler dans l'atmosphère<sup>11</sup>. Bien que sa densité soit une fois et demie celle de l'oxygène, il n'existe qu'à l'état de trace, aussi bien au sol qu'au sommet du Mont-Blanc ou même à l'altitude, record pour l'époque, de 22 000 m, atteinte par les ballons sondes.

C'est en 1913 que Fabry et Buisson résolvent l'énigme (tableau III).

Tableau III - L'ozone.

1858	A. Houzeau	Identification de l'ozone dans l'atmosphère
1879	A. Cornu	Découverte de la forte absorption de l'atmosphère dans l'ultraviolet
1881	N.W. Hartley	Attribution de l'absorption UV de l'atmosphère ( $0,2$ à $0,3 \mu\text{m}$ ) à l'ozone
1913	Fabry, Buisson	Localisation de la couche d'ozone
1931	Chapman	Explication de la couche d'ozone

Puisque l'ozone atmosphérique ne se manifeste que par son absorption, c'est là qu'ils vont chercher, en commençant par l'étude exhaustive des propriétés optiques de l'ozone en laboratoire, puis en mesurant l'absorption atmosphérique dans l'ultraviolet.

Il leur faut un spectrographe à prisme de quartz (c'est, à l'époque, la seule substance transparente dans le proche ultraviolet), capable d'éliminer la lumière parasite diffuse, de beaucoup la plus intense.

A cet effet, Fabry et Buisson inventent un double spectrographe à dispersion croisée (les arêtes des prismes des deux spectrographes sont perpendiculaires). Le premier donne un spectre pollué par de la lumière parasite sur toute son étendue. Le second, dont la fente d'entrée est située sur la partie ultraviolette du premier spectre (perpendiculaire aux raies), disperse à nouveau la lumière. Seule une petite partie de la lumière parasite se trouve dispersée, avec le rayonnement ultraviolet du premier spectre, dans la bande ultraviolette du second spectre (figure 1).

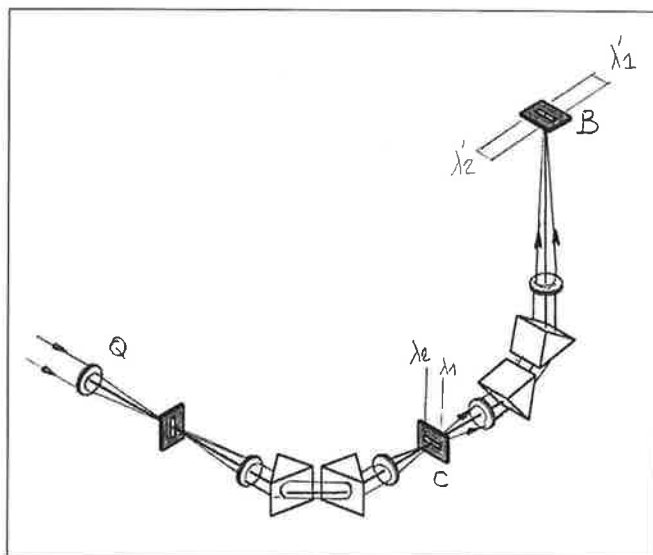


Figure 1 - Spectrographe à dispersion croisée de Fabry et Buisson. Le faisceau solaire est renvoyé par un héliostat sur une lentille Q, achromatique, en quartz et fluorine, qui forme l'image du soleil sur la fente d'un premier spectrographe (composé de deux prismes droit et gauche). Après dispersion, le faisceau est envoyé sur une fente C qui ne laisse passer que la partie  $\lambda_1 - \lambda_2$ , strictement utile du spectre. Le deuxième spectrographe, à angle droit du premier, projette en B un spectre UV débarrassé de la lumière parasite, intense, dispersée sur une étendue plus grande  $\lambda'_1 - \lambda'_2$ .

Fabry et Buisson enregistrent, en laboratoire, sur des plaques photographiques sensibilisées à l'ultraviolet, les spectres d'absorption de cuves contenant de l'ozone à différentes concentrations. Au maximum d'absorption ( $\lambda = 0,2550 \mu\text{m}$ ), l'ozone se révèle, à égalité de masse, plus absorbant qu'un métal<sup>12</sup> !

Sur le soleil, qu'ils observent avec des filtres atténuateurs, ils différencient les absorptions de la brume, de la diffusion atmosphérique et de l'ozone. Ils savent que la première est la même sur tout le spectre et que la deuxième varie avec la longueur d'onde selon la loi connue de diffusion de Rayleigh<sup>11</sup>.

Sur la partie restante, pas de doute, le coefficient d'absorption de l'ozone atmosphérique varie, avec la longueur d'onde, comme celui de l'ozone de laboratoire. Il y a

donc bien, quelque part dans l'atmosphère, une couche d'ozone qui arrête le rayonnement ultraviolet solaire. Fabry et Buisson calculent même son épaisseur, ramenée au niveau de la mer : 3 mm.

### Une déduction géométrique très élégante !

Dans l'hypothèse où l'ozone est localisé dans une couche, dont ils ignorent l'altitude, Fabry et Buisson remarquent que, lors d'une observation à la verticale, l'épaisseur traversée est la même quelle que soit l'altitude de cette couche. Par contre, si le soleil est bas sur l'horizon, à 5° par exemple, du fait de la courbure de la terre, l'épaisseur traversée varie avec l'altitude. Elle est de 30 % plus courte si la couche est située entre 30 et 35 km que si elle se trouve entre 0 et 5 km (figure 2). Du rapport des absorptions pour ces deux positions du soleil, Fabry déduit que la couche d'ozone se trouve entre 30 et 40 km. Le mode de formation et de photodissociation de l'ozone, découvert par Chapman peu de temps après, explique cette localisation de la couche d'ozone.

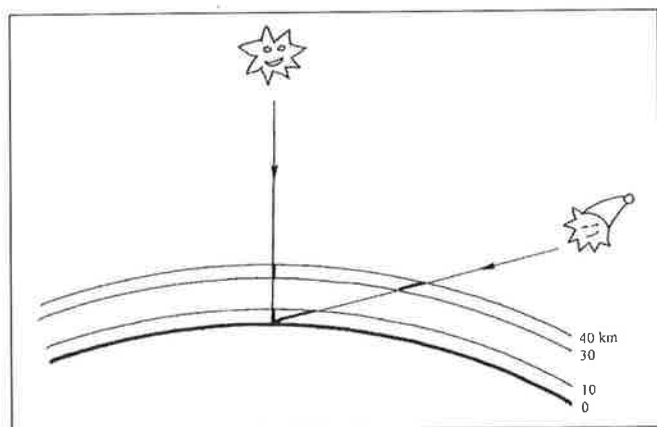


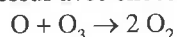
Figure 2 - Localisation de la couche d'ozone. On a représenté deux couches atmosphériques de 10 km d'épaisseur : la première, au ras du sol et la seconde, 30 km au-dessus. Pour deux inclinaisons solaires, le rapport des épaisseurs traversées (donc des absorptions) définit l'altitude de la couche renfermant l'absorbant. Fabry et Buisson faisaient leurs mesures au bord du spectre, là où l'absorption n'est pas totale.

Une formation en deux temps :

- dissociation de l'oxygène moléculaire par l'absorption du rayonnement solaire dans l'ultraviolet lointain (entre 0,3 et 0,175  $\mu\text{m}$ ) :  $h\nu + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}$
- suivie d'un choc triple :  $\text{M} + \text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$  (où M est une molécule étrangère quelconque.)

La formation d'ozone exige donc une altitude assez élevée pour que le rayonnement ultraviolet lointain soit présent, mais pas trop pour qu'il reste de l'oxygène dans l'atmosphère et que la probabilité d'un choc triple soit suffisante.

L'équilibre est assuré naturellement par la destruction de l'ozone par photodissociation  $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}$  (les photons provenant cette fois de la partie visible du spectre solaire) ou par divers processus avec chocs du type :



### Et maintenant ?

La composition de l'atmosphère est aujourd'hui parfaitement connue et le problème posé est désormais celui de son

évolution avec deux interrogations majeures : le trou de la couche d'ozone observé périodiquement au-dessus de l'Antarctique est-il en extension ? Dans quelle mesure l'augmentation vertigineuse des taux de gaz carbonique et de méthane, tous deux responsables de l'effet de serre<sup>13</sup>, va-t-elle influencer sur le climat ?

On se soucie aujourd'hui de la conservation de cette couche d'ozone qui protège la vie d'une destruction par le rayonnement solaire ultraviolet. Les composés fluorés et chlorés (chlorofluorocarbures), tel le Freon, sont redoutables car, très légers, ils montent jusqu'à atteindre une altitude où les rayons ultraviolets les détruisent. Les atomes de chlore libérés réagissent alors avec l'ozone selon un processus catalytique<sup>14</sup> favorisé, en Antarctique, par des conditions météorologiques particulières. L'usage de ces composés fluorés est désormais interdit.

En raison de l'accroissement de la population et de ses activités industrielles, on enregistre, depuis une centaine d'années, une montée vertigineuse de la concentration du gaz carbonique et aussi du méthane qui n'existait, il y a un siècle, qu'à l'état de trace. Les enregistrements sont aujourd'hui relayés par la glaciologie qui permet une analyse directe de l'évolution récente de notre atmosphère, grâce à l'air piégé dans les strates successives des glaciers.

De récents sondages dans l'Antarctique ont ainsi permis de remonter jusqu'à 420 000 ans<sup>15</sup>. Ils révèlent, au cours des années écoulées, une alternance de quatre périodes de glaciation, entrecoupées de périodes interglaciaires. Pendant les périodes chaudes, la concentration atmosphérique de gaz carbonique a augmenté, sans cependant atteindre, et de loin, le taux actuel.

Des mesures sont prévues pour réduire les émissions de gaz carbonique, mais que faire pour le méthane (en dehors d'une réduction des pertes d'exploitation aux puits d'hydrocarbure), quand on sait qu'il résulte essentiellement des digestions animales, donc humaines...

D'ores et déjà, un réchauffement du climat, dû à la présence de l'homme et à ses activités, paraît inéluctable dans les prochaines décennies.

### Remerciements

L'auteur remercie Henri Tachoire et Georges Courtès pour leur aide amicale.

### Notes

<sup>1</sup>Incredible destin que celui de la très belle Marie-Anne Paulze, qui fut successivement l'épouse de Lavoisier et de Lord Rumford, après avoir aimé puis délaissé un certain M. Dupont qui de dépit part aux États-Unis fonder la firme DuPont de Nemours...

<sup>2</sup>Mais également aux retraits. Lavoisier n'a-t-il pas classé initialement, en tant qu'éléments, la lumière, le calorique et la soude ? Les grands aussi font des erreurs...

<sup>3</sup>Lavoisier ne concevait que des acides oxygénés : oxacides. La forme hydrique des hydracides, comme l'acide chlorhydrique, viendra plus tard.

<sup>4</sup>Marat, dont Lavoisier a refusé l'entrée à l'Académie des sciences, prendra une part indirecte à la condamnation de Lavoisier. « L'ami du peuple » supprime l'Académie en 1793, privant Lavoisier du soutien d'une institution, et rédige sur Lavoisier, peu avant d'être assassiné, un rapport en forme de condamnation.

<sup>5</sup>On ne connaît pas la covalence, cette liaison entre deux éléments de même polarité, donc sans aucune affinité au regard des potentiels électriques de Berzelius, longtemps considérés comme la seule force de liaison.

<sup>6</sup>Ce vide qui n'en est pas un, puisqu'il laisse passer les vibrations lumineuses, jouant vis-à-vis d'elles un rôle analogue à celui de l'air vis-à-vis du son.

<sup>7</sup>Mendéléïev joue, en chimie, un rôle tout à fait comparable à celui de Képler en mécanique.

Kepler a reconstitué les trajectoires des planètes et en a déduit les trois lois qui portent son nom, mais il ne comprend pas pourquoi les planètes obéissent à ces lois. L'explication viendra avec Newton et la loi de la gravitation universelle.

Mendéléïev a déduit sa classification périodique d'une analyse intuitive des propriétés chimiques des éléments, mais il n'a pas l'explication. Il faudra attendre la découverte de la structure électronique externe des atomes de Bohr avec le principe d'exclusion de Pauli puis la justification de l'existence des isotopes, grâce à Chadwick, pour comprendre.

<sup>8</sup>Ramsay ne part pas au hasard : un article de Hillebrand, en 1891, signale qu'en dégazant un minerai d'uranium (l'uranite), il se dégage un gaz aux propriétés analogues à celles de l'azote mais dont le spectre est différent. Hillebrand ne va pas plus loin, mais Ramsay, en lisant l'article, pense qu'il s'agit d'argon.

<sup>9</sup>L'hélium, l'un des constituants les plus abondants de l'univers, ne se retrouve qu'à l'état de trace dans l'atmo-

sphère, mais à 400 km d'altitude, sa légèreté en fait le constituant prépondérant.

<sup>10</sup>Le radon est bien un gaz atmosphérique, mais sa densité est telle qu'on ne le trouve que dans le sol.

<sup>11</sup>On a pensé un moment que la couleur bleue du ciel, tout à fait comparable à celle de l'ozone concentré, révélait la présence d'ozone. Elle est due en réalité à la diffusion par l'atmosphère de la lumière solaire. Cette diffusion, élucidée par Rayleigh, est plus importante dans le bleu que dans le rouge (loi en  $1/\lambda^4$ ). Le soleil apparaît donc rouge au couchant puisque l'atmosphère traversée est alors plus épaisse et la partie bleue du spectre, plus complètement diffusée.

<sup>12</sup>Il suffit d'une couche de 0,025 mm d'ozone pour réduire de moitié la lumière ultraviolette de la lampe que Fabry utilise.

<sup>13</sup>Ces gaz renvoient vers le sol une partie des rayonnements infrarouges, thermiques, qu'il émet et participent ainsi au réchauffement de la planète.

<sup>14</sup>Chaque atome de chlore détruit plusieurs milliers de molécules d'ozone par des réactions du type :  $\text{Cl} + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$  et  $\text{ClO} + \text{O} \rightarrow \text{Cl} + \text{O}_2$ . L'atome de chlore se retrouve, en fin de processus, prêt pour une nouvelle destruction : c'est un catalyseur.

<sup>15</sup>Depuis 1989, une équipe internationale se livre, sur le site de Vostok, à 3 500 m d'altitude, à des carottages de glace dont la profondeur atteint 3 623 m. (*Nature*, 3 juin 1999). Le forage est arrêté afin de ne pas contaminer un immense lac, 120 m plus bas, grand comme 25 fois le lac Léman, préservé de notre atmosphère depuis des millions d'années...

A 600 km de Vostok, les Européens du projet EPICA (European Project for Ice Coring in Antarctica) pensent pouvoir atteindre des dépôts vieux de 500 000 ans.

*Lilly*

**Des réponses qui comptent.**

**Par sympathie**

**Lilly Development Centre  
Parc Scientifique de Louvain-la-Neuve, Belgique**