

1869 : Dmitri Mendeleïev publie la « loi périodique des éléments chimiques »

« La loi périodique offre des conséquences que l'ancien système n'avait pas encore osé prévoir » (D. Mendeleïev, La loi périodique des éléments chimiques, *Le Moniteur scientifique*, 1879, p. 691).



Dmitri Ivanovich Mendeleïev vers 1860.

Le tableau périodique des éléments est aujourd'hui un incontournable tant dans l'enseignement que dans la recherche, et la célébration de son 150^e anniversaire apparaît justifiée tant il fait partie intégrante de notre culture générale, apparaissant presque comme une vérité établie. Cela n'a pas toujours été le cas. La proposition de Dmitri Mendeleïev (1834-1907) se situe dans une période de bouleversement en chimie où un flux d'informations nouvelles – tant sur le plan théorique, avec une théorie atomique qui s'affirmait, que sur le plan industriel, avec l'expansion sans limites de l'industrie des colorants artificiels et de ses corollaires – conduisait les chimistes à tenter d'organiser leurs connaissances de façon plus rationnelle. La nouvelle technique d'analyse par spectroscopie proposée par Bunsen et Kirchhoff avait permis la découverte de nombreux éléments inconnus, bien souvent présents à l'état de traces, et laissait supposer que leur nombre pouvait continuer de croître quasi indéfiniment.

Le congrès international des chimistes à Karlsruhe en 1860 avait été l'occasion pour Stanislao Cannizzaro de préciser les définitions de l'atome et de la molécule, et de proposer une table de poids atomiques plus conforme à la réalité expérimentale. Mendeleïev était à cette période présent en Europe occidentale. Il fut l'un des nombreux chimistes réunis durant trois jours dans cette petite ville du Bade-Wurtemberg,

proche de la frontière française. Disciple convaincu de Charles Gerhardt sur la nécessité tant d'une réforme de la table des poids atomiques que de la classification raisonnée des corps organiques, le jeune Mendeleïev fut conforté dans ses choix, notamment de la pérennité de l'élément, distinguant parfaitement l'élément (quasi conceptuel) de son engagement concret, en conservant sa nature, soit dans un corps simple, soit dans un corps composé.

Né à Tobolsk en Sibérie occidentale en 1834, il ne pouvait prétendre ni étudier à Moscou, ni y enseigner. Ce fut donc à Saint-Pétersbourg, à l'Institut de pédagogie, qu'il soutint brillamment un mémoire de maîtrise en 1855 pour enseigner en lycée. Le jury rapportait que « les recherches de l'auteur et les idées formulées en conclusion n'ont reçu que des approbations car elles ont tracé la voie d'une classification naturelle des combinaisons chimiques sur la base de leurs volumes spécifiques » [1]. Après avoir enseigné à Odessa puis à Saint-Pétersbourg, il obtint une bourse d'études de deux ans pour voyager en Europe, notamment à Paris et à Heidelberg. À son retour à Saint-Pétersbourg en 1860, il dut occuper plusieurs postes temporaires, soutenir sa thèse de doctorat en 1864, pour obtenir finalement un poste permanent à l'université en 1867. Engagé dans la rédaction d'un traité de chimie, il chercha le moyen le plus efficace d'organiser les propriétés des corps afin de réduire l'effort de mémoire de ses étudiants. Il avait déjà, pour lui-même, dressé des mementos des principales caractéristiques et propriétés chimiques des éléments au dos de cartes à jouer, pratique courante depuis très longtemps. Celles-ci groupées par famille naturelle permettaient de retrouver très rapidement une constante physique, dont le poids atomique selon Cannizzaro, les formules des combinaisons, ou les propriétés caractéristiques. Cette méthode n'avait rien d'original et était pratiquée par beaucoup de chimistes. Elle avait permis à plusieurs d'entre eux de proposer des classifications partielles, en tenant compte à la fois du poids atomique et des propriétés chimiques. De façon tout à fait indépendante, Julius Lothar Meyer (1830-1895), en Allemagne, essayait lui aussi de trouver une classification générale de tous les éléments connus, à la fois selon le poids atomique et la valence des éléments, où se révélait une loi périodique [2]; sa table fut malheureusement pour lui publiée peu après celle de Mendeleïev.

D'un outil empirique à une classification internationale

Alors qu'un jour d'hiver de 1869, Mendeleïev plaçait les cartes des alcalins et des halogènes sur la table dans l'ordre croissant des poids atomiques, allant à la ligne pour chacune de ces deux familles naturelles (rappelons que les éléments de ces deux familles réagissent très fortement les uns sur les autres,

Fin février 1869, Mendeleïev se lance dans cette recherche. Amateur de réussites*, il a l'idée d'inscrire le nom des éléments sur des cartes blanches, avec leur poids atomique et leurs propriétés chimiques. Ainsi, en permutant les cartes à volonté, il peut facilement comparer des éléments deux à deux.

Une fois les 63 cartes prêtes...

Symbole de l'élément

Poids atomique

Propriétés chimiques

Alignons d'abord les halogènes : fluor, chlore, brome, iode. Ils ont tous la qualité de se combiner à un métal pour former des sels comme le chlorure de sodium.

Comparons-les maintenant avec les alcalins : lithium, sodium, potassium, rubidium, césium, qui réagissent violemment avec l'eau**. Je les pose aussi dans l'ordre croissant des poids atomiques. Voilà... Y a-t-il quelque chose qui vaille d'être remarqué ?

Halogènes

Alcalins

Commençons par la première colonne avec les éléments F et Li. Bon, l'un est beaucoup plus lourd que l'autre. Et il en va de même pour tous les autres couples de la liste. Pas grand-chose à tirer de cette comparaison.

Le chimiste fait alors glisser la première ligne d'éléments vers la droite.

Équivalence de poids

En revanche, le poids du fluor, le premier halogène, est proche de celui du sodium, le deuxième alcalin de ma liste. Et on dirait que cette correspondance de poids se répète d'une colonne à une autre.

Intéressant... En comparant les poids d'éléments deux à deux - F et Na, Cl et K, Br et Rb -, je me retrouve avec des valeurs proches : 19 et 23 ; 35,5 et 39 ; 80 et 85,4.

Voyons maintenant les écarts sur une même ligne.

Extrait de la bande dessinée publiée dans *Science et Vie Junior* en 2013 [3] (publié avec l'aimable autorisation de l'éditeur et des auteurs).

et qu'elles étaient les premières familles abordées dans un traité de chimie minérale à l'époque), il remarqua que les différences des poids atomiques F/Na, Cl/K, Br/Rb... étaient semblables, que celles des poids atomiques entre F et Cl et entre Na et K, de même entre Cl et Br et entre K et Rb étaient du même ordre [3]. Il poursuivit l'enquête pour les autres familles et constata que des périodicités se répétaient, soit

dans les écarts de succession des poids atomiques, soit dans leurs différences.

Là où ses prédécesseurs ou ses contemporains avaient recherché des progressions, voire des combinaisons de poids atomiques [4], Mendeleïev voyait des différences qui se répétaient périodiquement. À partir des poids atomiques, tenant compte des écarts observés qui pour lui devaient exprimer une organisation rationnelle cachée, il dressa rapidement un tableau de tous les éléments connus et remarqua très vite que certains n'étaient pas à leur place, qu'autoritairement il déplaça comme pour l'iode et le tellure. La logique de la série révélait des cases vides, des éléments inconnus devaient les occuper, et leurs propriétés étaient prévisibles car devant être semblables à celles des éléments encadrants, et dont les constantes physiques devaient être intermédiaires. Mendeleïev eut l'intuition d'avoir trouvé une clé de classification particulièrement prometteuse et envoya son tableau immédiatement chez l'imprimeur, qui le fit parvenir à tous les chimistes d'Europe. Le tableau fut retravaillé en 1871 dans une version où les lignes et les verticales sont conservées aujourd'hui.

Les propriétés chimiques sont des fonctions périodiques de leur poids atomique affirmait le chimiste russe. S'il n'était pas le premier à tenter cette aventure de la classification, le tableau qu'il fournissait s'est avéré le plus fécond. Les découvertes du gallium (P.-E. Lecoq de Boisbaudran, 1875), du scandium (L.F. Nilson, 1879) et du germanium (C.A. Winkler, 1885-1886) prédites par ce tableau, avec des propriétés observées semblables à celles prévues par Mendeleïev, le firent reconnaître comme une clé pour la chimie.

ОПЫТЪ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВЪ.

ОСНОВАННОЙ НА ИХЪ АТОМНОМЪ ВѢСѢ И ХИМИЧЕСКОМЪ СХОДСТВѢ.

		Ti = 50	Zr = 90	? = 180.
		V = 51	Nb = 94	Ta = 182.
		Cr = 52	Mo = 96	W = 186.
		Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,1.
		Fe = 56	Rn = 104,4	Ir = 198.
		Ni = 59	Pi = 106,6	O = 199.
H = 1		Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200.
		Be = 9,1	Zn = 65,2	Cd = 112
		B = 11	Al = 27,1	? = 68
		C = 12	Si = 28	? = 70
		N = 14	P = 31	As = 75
		O = 16	S = 32	Se = 79,4
		F = 19	Cl = 35,5	Br = 80
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137
		? = 45	Ce = 92	Pb = 207.
		?Er = 56	La = 94	
		?Yl = 60	Di = 95	
		?In = 75,6	Th = 118?	

Д. Менделѣевъ

Proposition pour un système des éléments (1869).

des menaces avaient plusieurs fois ébranlé ses bases. Tout d'abord la découverte des gaz rares à partir de 1894, sans colonne prévue dans le tableau – mais Ramsay en créa une nouvelle –, puis la transmutation spontanée des éléments radioactifs observée quelques années plus tard, mettant à mal la pérennité de l'élément, chère à Mendeleïev, s'ajoutèrent à la découverte de plusieurs terres rares dont les places n'étaient pas prévues dans le tableau initial.

Mendeleïev mourut en 1907 sans avoir accepté les découvertes qui semblaient contredire tout son travail. La même année, la découverte des isotopes fit comprendre que le poids atomique ne pouvait être la clé du tableau.

Il fallut attendre Henry Moseley en 1913 démontrant que la classification des éléments par numéro atomique (alors considéré comme numéro d'ordre dans le tableau de Mendeleïev) était égale au nombre de charges élémentaires du noyau correspondant [5], grandeur récemment découverte, pour que le tableau devienne un modèle représentatif de la théorie atomique. Les chimistes surent adapter le tableau aux nouvelles contraintes et redéfinir l'élément à partir de son noyau après la Première Guerre mondiale.

L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC), qui veille depuis 1919 au perfectionnement de ce qu'on nomme aujourd'hui masses atomiques, propose maintenant un tableau étendu de la classification périodique [6]. Ce tableau aujourd'hui classique n'excluait pas d'autres représentations, sans doute plus restrictives mais montrant une certaine périodicité, qui se sont succédées, particulièrement au XX^e siècle [7].

Notes

[1] Kolodkine P., *Dmitri Mendeleïev et la loi périodique*, Seghers, Paris, 1963.

[2] Meyer L., *Les théories modernes de la chimie et leur application à la mécanique chimique*, Éd. Georges Carré, Paris, 1887, traduction de l'allemand par A. Bloch.

[3] Recherche de ces différences : activité pédagogique à mener avec les collégiens. Voir E. Deslouis et L. Derrien, Mendeleïev ordonne la matière, *Science et Vie Junior*, 2013, 281, p. 70.

[4] J.-W. Dobereiner (1817, 1829), J.-B. Dumas (1830, 1851), A.-E. Béguyer de Chancourtois (1862), J. Newlands (1865), W. Odling (1865)...

[5] Fernandez B., *De l'atome au noyau. Une approche historique de la physique atomique et de la physique nucléaire*, Ellipses, Paris, 2006.

[6] <https://iupac.org/what-we-do/periodic-table-of-elements>

[7] Voir en particulier dans A. Michel et J. Bénard, *Chimie minérale*, Masson et Cie, Paris, 1964, pl. p. 716-717.

Bibliographie sélective

- Mendeleïev D., La loi périodique des éléments chimiques, *Le Moniteur scientifique*, juillet 1879, t. 21, p. 691-737.

- Gordin M.D., *A well ordered thing. Dmitri Mendeleev and the shadow of the periodic table*, Basic Books, New York, 2004.

- Bensaude-Vincent B., Mendeleïev : histoire d'une découverte, in *Éléments d'histoire des sciences*, M. Serres (dir.), Bordas, Paris, 1989, p. 447-467.

- Scerri E.R., *The periodic table. A very short introduction*, Oxford University Press, 2011.

- Scerri E.R., *Le tableau périodique, son histoire et sa signification*, traduction et adaptation par R. Luft, EDP Sciences, 2011.

- Fauque D., *Portrait de savant : Dmitri Mendeleïev*, <https://www.dailymotion.com/video/x10r5ea>

Danielle FAUQUE,

historienne des sciences, présidente du Groupe d'Histoire de la chimie.

* GHDSO-EST-EA1610, Faculté des sciences, Université Paris Sud, F-91405 Orsay Cedex.

Courriel : danielle.fauque@u-psud.fr

Groupe d'Histoire de la chimie : www.societechimiquedefrance.fr/spip.php?page=news-entite&id_rubrique=147



2018 - 2019
L'Année de la Chimie
#AnneedelaChimie #GracealaChimie

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019