

Le débat sur les atomes au XIX^{ème} siècle

Myriam Scheidecker-Chevallier,
maître de conférences, université de Nice-Sophia-Antipolis

I. Les atomes chimiques de John Dalton

Contrairement à ce que l'on répète trop souvent, John Dalton (1766-1844) n'a pas inventé les atomes. Comme la plupart de ses contemporains, il admet sans discussion que la matière est formée par un ensemble de corpuscules distincts entre lesquels s'exercent des forces attractives et répulsives : "... les corps de grandeur pondérable sont constitués par un grand nombre de particules extrêmement petites appelées atomes de matière. Il n'entre pas dans mon dessein de contester cette hypothèse - elle me satisfait entièrement - mais de montrer que nous n'en avons pas fait un usage suffisant, et qu'en conséquence nous n'avons que des idées très obscures concernant les actions chimiques" [1].

Newton était atomiste ; E. Stahl lui même, l'inventeur de la théorie du phlogistique que Lavoisier s'est appliqué à détruire, était atomiste ; mais si le nom du chimiste anglais est resté associé à "l'hypothèse atomique" au début du XIX^{ème} siècle, c'est qu'il a introduit une nouvelle conception de l'atome, particulièrement intéressante parce qu'elle deviendra féconde pour les chimistes.

Newton avait fait des hypothèses spéculatives sur la constitution intime 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 observée des corps à notre échelle provenait de la diversité dans l'arrangement de ces quelques principes élémentaires ; ainsi l'or, construit à partir de "particules ultimes" de même matière homogène que l'argent, mais différentes en tailles et figures, possédait un caractère particulier différent de l'argent, non pas en vertu d'atomes d'or élémentaires tous identiques entre eux et radicalement différents des atomes d'argent, mais parce que ses atomes, les mêmes que ceux de l'argent, étaient arrangés différemment dans les deux métaux. Il y avait un premier arrangement de particules primaires donnant des particules de première composition, ces dernières étant arrangées pour donner des particules de seconde composition et ainsi de suite jusqu'à la nième composition. Ces architectures emboîtées et hiérarchisées donnaient ses particularités 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. À 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 ultimes de matière, niveau qui n'était pas celui des réactions chimiques ordinaires.

L'innovation de Dalton est d'introduire une alternative aux idées de Newton. Désormais, chaque corps simple identifié possède une spécificité chimique parce qu'il est constitué "d'atomes chimiques" tous identiques et spécifiques de par leur poids et leurs qualités propres. Ce sont les particularités, la spécificité des atomes eux-mêmes, qui communiquent aux corps à notre échelle leur spécificité chimique, et non plus l'agencement différent d'unités de base identiques comme le pensait Newton.

La particule d'hydrogène cessait d'être vue comme le résultat complexe d'une structure interne ordonnée et compliquée mais comme une planète, un petit solide sphérique, une boule de billard.

L'atome de chaque corps simple est désormais défini par son poids relatif et, pour connaître ces poids et dresser ainsi le premier tableau des poids atomiques, il suffit de réaliser en laboratoire des réactions chimiques qui sont des additions d'atomes. Dalton rapporte tous les poids atomiques à une unité fixée de manière conventionnelle. Il choisit l'hydrogène pour unité ; dès lors, le poids atomique de chaque élément est la quantité pondérale qui s'unit avec un gramme d'hydrogène pour former la combinaison la plus stable. L'hypothèse de Dalton vient donner une explication simple à plusieurs lois empiriques de l'époque : la loi de stœchiométrie des chimistes allemands de la fin du XVIII^{ème} siècle,

Richter et Wenzel [2], celle des proportions définies objet du débat entre Proust et Berthollet [3] et la loi des proportions multiples attribuée à Dalton [4]. La combinaison chimique peut désormais être envisagée à l'échelle des atomes invisibles ou particules ultimes de matière, comme un acte individuel d'addition d'atomes qui, en se multipliant sur un très grand nombre de fois, aboutit, à notre échelle, aux lois expérimentales des proportions définies et multiples, dès lors que les atomes élémentaires sont tous les mêmes pour un même élément et que les atomes d'éléments différents ont des poids différents. Sans l'hypothèse atomique, ces lois demeurent mystérieuses comme les lois de Kepler en attendant Newton.

Pour la première fois, on rattache les propriétés d'un élément à une caractéristique atomique accessible à l'expérience s'exprimant par une grandeur quantitative : *le poids atomique*. Ainsi à chaque atome se trouve associé un nombre. Mais même en Angleterre, Dalton ne fait pas l'unanimité ; certains chimistes considèrent comme un abus de langage de parler de poids atomique alors qu'il suffit de considérer les "poids proportionnels" selon l'expression de H. Davy ou "poids équivalents" selon W.-H. Wollaston.

Cependant l'hypothèse atomique va permettre très vite de rationaliser plusieurs faits expérimentaux : 1) la loi volumétrique de Gay-Lussac de 1809, selon laquelle à l'état gazeux les substances se combinent dans des rapports en volume entiers et très simples, comme 1, 2, 3 [5] ;

2) la loi sur les chaleurs spécifiques de Dulong et Petit en 1819, selon laquelle les atomes de tous les corps simples pris à l'état solide ont exactement la même capacité pour la chaleur [6] ;

3) la loi de l'isomorphisme découverte par Mitscherlich en 1823, selon laquelle les corps qui sont composés d'un même nombre d'atomes assemblés de la même manière affectent la même forme quand ils cristallisent [7].

Les atomes de Dalton sont un instrument heuristique puissant pour les travaux expérimentaux et les spéculations théoriques des chimistes ; ils vont de plus permettre de donner une explication simple aux phénomènes de l'électricité "galvanique" qui se manifestent au tout début du XIX^{ème} siècle.

II. L'atome et l'électricité : H. Davy, J.-J. Berzelius, M. Faraday

Avant la découverte de l'électricité galvanique et l'invention de la pile de Volta (1800), on ne s'était pas aperçu des liens qui pouvaient exister entre les transformations chimiques et la production d'électricité. Si les appareils électriques du XVIII^e siècle, purement électrostatiques, étaient le siège de tension considérable, les quantités d'électricité en revanche étaient faibles et n'auraient pas permis, en admettant qu'on s'en préoccupât, de transformer des quantités de matière décelables.

La pile est conçue au départ comme un organe électrique artificiel destinée à réfuter l'idée d'une électricité d'origine animale, avancée par Galvani à la suite de ses expériences de contraction du muscle de la grenouille. Volta remplace le muscle et le nerf de la grenouille, branchés entre fer et cuivre, par des bouts de carton et des chiffons mouillés et triomphe de son compatriote Galvani. La grenouille n'est pas la cause de la circulation d'un courant, elle n'en est que le conducteur et l'origine du phénomène est attribué au contact de deux métaux différents.

A. Humphry Davy (1778-1829)

Le célèbre chimiste anglais H. Davy comprend très vite ce que les chimistes vont pouvoir tirer de la pile de Volta, génératrice d'électricité dynamique ou courant galvanique.

Carlisle et W. Nicholson mettent au point le procédé d'électrolyse et réussissent à décomposer l'eau en ses deux éléments : l'oxygène se dégage au pôle positif et l'hydrogène au pôle négatif. C'est une formidable avancée pour l'analyse chimique : la séparation en deux parties du composé chimique par simple passage d'un courant électrique au sein de la solution.

En 1807, H. Davy utilise ce procédé pour décomposer les alcalis fixes, la potasse et la soude, qui avaient jusque-là résisté à l'analyse et que Lavoisier avait classés dans les corps simples pour rester

cohérent à sa définition du corps simple [8], mais qu'il soupçonnait néanmoins être constitués d'oxygène et d'un radical inconnu.

H. Davy réussit à obtenir, par décomposition électrolytique de la potasse et de la soude, les deux nouveaux éléments métalliques que sont le potassium et le sodium.

La question qui se pose alors aux chimistes est la suivante : si la matière est bien composée d'atomes, est-ce l'électricité qui maintient les atomes ensemble dans une combinaison chimique ? Autrement dit, le lien chimique responsable de "l'affinité" serait-il d'origine électrique ?

Pour Davy, qui récuse les "atomes chimiques" de Dalton et adhère plutôt à la vision atomique de Newton que nous avons évoquée plus haut, les qualités différentes que présentent les corps proviennent d'états électriques différents, états qui dépendent eux-mêmes d'arrangements différents de leurs atomes. Ainsi donc, pour Davy, une même matière peut prendre différentes "formes chimiques" ou différentes "formes électriques", ces deux états étant étroitement corrélés entre eux. Ce qui est clair, c'est que quelle que soit la force qui maintient les atomes ensemble, le phénomène de l'électrolyse montre que celle-ci peut être neutralisée par l'électricité. Il est alors logique de penser que la cause qui produit l'affinité des éléments entre eux est elle-même électrique [9]. H. Davy attribue donc aux attractions électriques et chimiques une cause primaire identique qu'il n'est pas en mesure d'interpréter, mais qui lui laisse caresser l'espoir de pouvoir mesurer, grâce à la pile, les affinités chimiques des corps.

Ainsi, l'idée d'une connexion intime entre l'électricité et les atomes de matière se fait jour peu à peu ainsi que celle de l'existence de charges électriques sur les atomes eux-mêmes.

B. Jöns - Jacob Berzelius (1779-1848)

Au même moment, le suédois Berzelius étudie l'action décomposante de la pile ; il expose ses recherches faites en collaboration avec Hisinger dès 1803.

La nature électrique des atomes individuels, autrement dit des "atomes daltoniens", peut rendre compte, croit-il, de leurs propriétés individuelles, propriétés qui sont celles de la substance tout entière. Pour Berzelius, contrairement à Davy, la combinaison chimique implique la neutralisation des charges, et qui plus est, la pile au cours de l'électrolyse a le pouvoir de redonner aux constituants leur charge respective initiale.

Berzelius se représente les atomes de Dalton comme des sphères mécaniquement indivisibles d'égal rayon. Ces sphères sont des sortes de petits dipôles avec un pôle positif et un pôle négatif qui ne s'équilibrent pas exactement : l'un des deux pôles domine et par conséquent les atomes possèdent une charge électrique nette ou résiduelle qui peut être de l'un ou l'autre signe. La polarité des atomes va être la clé de l'explication de la réactivité chimique : cette hypothèse explique tout naturellement la combinaison chimique entre corps de polarité contraire ; quant à l'union de deux corps, tous deux électro-négatifs, comme l'oxygène et le soufre par exemple, qui se combinent plus intimement que le plomb et l'oxygène de polarité contraire, il faut faire intervenir un autre facteur "l'intensité de leur polarité en général". Ainsi, l'intensité du pôle positif du soufre est plus grande que l'intensité du pôle positif du plomb. Il s'en suit que : "le pôle positif du soufre neutralise une plus grande quantité d'électricité négative dans le pôle dominant de l'oxygène, que le pôle positif du plomb ne peut en neutraliser" [10].

La théorie dualistique de la combinaison chimique de Berzelius suggère de mettre l'accent sur la nature des atomes. Cette théorie explique, de plus, qu'un corps binaire n'ayant presque jamais ses deux électricités exactement saturées est encore apte, avec son électricité résiduelle, à produire de nouvelles combinaisons : ternaires, quaternaires, etc. Berzelius étend aux composés organiques le dualisme établi pour les acides, bases et sels ; par exemple, il écrit la composition de l'acide acétique ($C_4H_6O_3 + H_2O$) sur le modèle de l'acide sulfurique ($SO_3 + H_2O$). Comme on le verra plus loin, cette théorie est loin d'être féconde en chimie organique.

C. Michael Faraday (1781-1867)

Faraday effectue ses premiers travaux en conjonction avec ceux d'Ampère, d'Oersted et d'Ohm ; il associe des données quantitatives au courant électrique, à la charge et au voltage. En 1833, il démontre que le flux de courant est dû à une action corpusculaire interne, à un mouvement de particules chargées - qu'il appelle des *ions* - et qui étaient déjà présentes dans la solution avant que la différence de potentiel imposée ne les déplace. Ce sont bien les ions seuls qui transportent l'électricité. Après avoir fait passer la même quantité de courant dans plusieurs solutions - eau, chlorure d'étain, borate de plomb, acide chlorhydrique - il fixe la notion "d'équivalent électrochimique" correspondant au poids de divers corps décomposés par une même quantité d'électricité ; cet équivalent se trouve relié directement au "poids équivalent" ou "atomique" par un facteur 1, 2, 3... Ainsi, non seulement il démontre comme H. Davy que la force de l'affinité entre les atomes est électrique, mais aussi que tous les atomes chargés ou ions transportent exactement la même charge ou un multiple de 2, de 3 de cette charge. Comme J. Dalton, la génération précédente avait montré que la matière consistait en petites particules discrètes ou atomes ; Faraday semble montrer maintenant que l'électricité associée à la matière existe aussi en petites unités discrètes. De plus, les "poids équivalents" des corps sont simplement les quantités de ces corps qui contiennent des quantités d'électricité égales. Les travaux de Faraday en électricité sont une confirmation expérimentale intéressante de l'hypothèse atomique.

Tandis que les travaux de Davy, Berzelius, Faraday font entrevoir, du moins pour la chimie minérale, un lien certain entre la combinaison d'atomes et l'électricité, d'autres chimistes vont imaginer pour les combinaisons d'atomes, en chimie organique, des explications structurales. Ils vont spéculer sur l'arrangement des atomes dans les structures moléculaires, question laissée totalement en suspens par la chimie daltonienne.

III. L'atome et la molécule : les contributions de A.-M. Ampère, J.-B. Dumas, M.-A. Gaudin, A. Laurent et C. Gerhardt

L'atome de Dalton va peu à peu changer de signification ; le concept évolue au fur et à mesure de la compréhension et de l'acceptation de l'hypothèse d'Avogadro-Ampère par la communauté des chimistes. Alors que l'atome daltonien simple est défini avant la molécule (ou atome composé), peu à peu ce sera l'inverse : la définition de l'atome sera dépendante de celle de la molécule. Tout est centré autour de l'acceptation de la célèbre hypothèse d'Avogadro-Ampère. En effet, accepter l'hypothèse d'Avogadro Ampère et distinguer clairement l'atome de la molécule sont deux problèmes intimement liés dans la chimie de la première moitié du XIX^e siècle.

A. André-Marie Ampère (1775-1836)

Ampère, bien connu pour ses travaux en mathématiques et en électrodynamique, s'est aussi intéressé à la chimie. Dans sa lettre à Berthollet de 1814 [11], Ampère, utilisant conjointement la science des cristaux d'Haüy et les résultats expérimentaux de Gay-Lussac, formule l'hypothèse, indépendamment et trois ans après Avogadro [12], selon laquelle des volumes égaux de gaz quelconques, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de particules [13].

Ampère est en mesure de distinguer "la particule", polyèdre régulier et "la molécule-point" qui se trouve à chaque sommet de ces polyèdres. Nous voyons qu'il s'agit bien, chez lui, de la distinction molécule/atome, mais avec une terminologie différente de la nôtre. A l'aide de ce modèle purement géométrique, chimie structurale avant l'heure, il est en mesure de proposer une théorie de la combinaison chimique qui explique l'affinité, non pas par des forces électriques, mais par des considérations structurales de superpositions de polyèdres donnant naissance à un polyèdre régulier : "Quand des particules se réunissent en une particule unique, c'est en se plaçant de manière que les centres de gravité des particules composantes, étant au même point, les sommets de l'une se placent dans les intervalles que laissent les sommets de l'autre, et réciproquement" [14]. S'il n'en est pas ainsi,

la combinaison ne peut se former et les particules seront simplement “juxtaposées” ou “agrégées”. Si les formes représentatives résultantes de la réunion de plusieurs tétraèdres et plusieurs octaèdres ne sont pas régulières, elles doivent être “rejetées”; l’expérience montre d’ailleurs “que les proportions qu’elles supposent dans les compositions chimiques ne se rencontrent pas dans la nature [15]”.

Deux chimistes français de la génération suivante vont exploiter avec profit l’hypothèse d’Avogadro-Ampère, ainsi que les intuitions structurales d’Ampère : il s’agit de J.-B. Dumas et M.-A. Gaudin.

B. Jean-Baptiste Dumas (1800 -1884)

En 1826, Jean-Baptiste Dumas s’intéresse à la recherche “des poids absolus des atomes”. Il réussit à mettre au point une méthode de mesure des densités de vapeur qui rend l’hypothèse d’Avogadro-Ampère opératoire pour calculer le poids des “atomes” ou “molécules” d’un grand nombre de substances [16]. Il laisse entendre que tous les physiciens, de fait, acceptent l’hypothèse d’Ampère, ce qui est loin d’être le cas : « ... les gaz, dans des circonstances semblables, sont composés de molécules ou atomes placés à la même distance, ce qui revient à dire qu’ils en renferment le même nombre sous un même volume” [17].

Pendant longtemps dans ses nombreuses publications, le vocabulaire de Dumas, contrairement à celui d’Ampère, n’a pas la précision requise concernant la distinction atome - molécule, ce qui au dire de S. Cannizzaro retardera l’acceptation de l’hypothèse d’Avogadro-Ampère par le monde savant. Pourtant, Dumas distingue bien “la molécule chimique” ou “atome d’un corps simple” qui se conserve dans les réactions chimiques et “la molécule physique” ou “atome composé” : « l’atome d’un corps simple est donc la particule très petite de ce corps qui n’éprouve plus d’altération dans les réactions chimiques. L’atome d’un corps composé n’est à son tour que le petit groupe formé par la réunion des atomes simples qui le constituent » [18]. Dumas a bien conscience, semble-t-il, que les mesures de densité de vapeur donnent non pas les poids “atomiques” mais les poids “moléculaires”, et que les “molécules” ou “atomes” d’un même corps simple peuvent rester groupées entre elles à l’état gazeux : « ... Si les molécules d’un corps simple, en passant à l’état gazeux, restent encore groupées en certain nombre, nous pouvons bien comparer ces corps dans des conditions telles, qu’ils renferment le même nombre de ces groupes ; mais il nous est impossible d’arriver pour le moment à connaître combien, dans chacun de ceux-ci, il existe de molécules élémentaires » [19].

Dumas est à la recherche d’une meilleure connaissance de la composition moléculaire afin d’atteindre une écriture univoque des formules chimiques. Fidèle en la méthode de la science positive, dit-il : “la formule d’un composé devrait donc toujours représenter ce qui entre dans un volume de ce corps pris à l’état gazeux” [20]. Ainsi, est-il tenté d’écrire la formule de l’eau $HO_{1/2}$ plutôt que H_2O afin de ne pas aller plus loin que l’expérience [21]. Il est clair que pour Dumas les moitiés de “molécules” ne sont pas nécessairement les “particules ultimes” de matière.

Il paraît impossible à Dumas de savoir si les particules ultimes impliquées dans les réactions chimiques sont des “atomes” individuels ou plutôt des “agrégats d’atomes”.

En somme Dumas est l’un des premiers chimistes à se servir de l’hypothèse d’Ampère de façon opératoire, sans reconnaître la contribution d’Avogadro, et ce, dès le début de sa carrière. De plus, il ne remet pas en doute cette hypothèse lorsqu’en 1832 il constate des valeurs anormales pour les densités de vapeur des éléments tels que le phosphore, l’arsenic, le soufre... en reconnaissant simplement : « qu’on a tort de supposer que les vapeurs des corps peu volatils doivent ressembler pour leur mode de division aux gaz permanents que nous connaissons” [22]. Dumas évoque simplement l’ignorance dans laquelle on se trouve relativement à “l’atomicité” des molécules de gaz. Il ne prétend pas que l’utilisation de l’hypothèse lui permettra d’atteindre cette “atomicité”. Ce qu’il met en doute finalement, à cette époque, c’est l’utilité du concept “d’atome” lui-même : « ... si j’en étais le maître j’effacerais le mot atome de la science”, dit-il, dans une de ses leçons restée célèbre [23].

C. Marc-Antoine Gaudin (1804-1880)

La position de M.-A. Gaudin au sujet des atomes est tout autre que celle de J.-B. Dumas [24]. Certes, tout comme Dumas, il se prononce, en 1833, sur la nécessité d'utiliser l'hypothèse d'Ampère en chimie et ce, vingt cinq ans avant qu'elle ne soit acceptée par la communauté scientifique : « nous poserons en principe avec monsieur Ampère, que dans tous les corps gazeux à même pression et même température, les molécules sont sensiblement à la même distance » [25], mais alors que Dumas ne croit pas indispensable de spéculer sur l'arrangement moléculaire au sein de la matière et de chercher à définir "l'atomicité" des molécules, Gaudin poursuit au contraire et avec profit, semble-t-il, dans cette voie. Gaudin considère, en effet, de la plus haute importance la connaissance du nombre exact des "atomes" dans la "molécule" et de leur poids.

Aussi n'est-il pas surprenant de voir Gaudin prendre soin, à cette fin, de définir de façon non équivoque les termes "atome" et "molécule" qui conservent chez les chimistes de l'époque, nous l'avons vu, un certain flou : « Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raison que, si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction. Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque. Afin d'écarter les périphrases, et au lieu de dire : une molécule composée d'un, de deux, de trois, de quatre, de cinq, de plusieurs atomes, etc., nous ferons suivre le substantif molécule de l'adjectif monoatomique, diatomique, triatomique, tétraatomique, pentaatomique, polyatomique, etc. » [26]. De plus, contrairement à Dumas, il veut remplacer le terme "volume" par celui "d'atome" et changer le vocabulaire d'Ampère en appelant "molécule" la "particule" d'Ampère : « Reprenons les combinaisons des gaz ; et puisque les particules sont toujours censées à la même distance, pour une même pression et une même température, nous dirons 1, 2, 3 particules, au lieu de 1, 2, 3 volumes, et substituerons même le mot molécule à celui de particule, puisque celle-ci est réputée maintenant contenir plusieurs atomes » [27].

Alors qu'Ampère avait fait l'hypothèse de la tétra-atomicité des "molécules" d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, et de l'octa-atomicité des molécules de chlore..., alors que Dumas refuse de faire aucune hypothèse sur cette atomicité, se contentant de noter la division en deux au cours de la réaction en phase gazeuse, Gaudin, quant à lui, se prononce sans ambiguïté sur la di-atomicité des molécules d'hydrogène, d'oxygène, d'azote et de chlore... Il franchit le pas que ni Avogadro, ni Dumas ne franchissent, en posant que désormais les moitiés de molécules de ces gaz sont, jusqu'à preuve du contraire, des atomes : « Une molécule de gaz hydrogène, en se combinant avec une molécule de chlore, donne 2 molécules de gaz hydrochlorique ; pour que la combinaison se fasse et que les molécules composées observent la même distance que celles des gaz composans, il faut et il suffit que chaque molécule composante se divise en deux; jusqu'à ce qu'on prouve que ces moitiés de molécule se divisent ultérieurement, nous les tiendrons pour atomes; donc les gaz hydrogène, chlore et hydrochlorique sont biatomiques au moins » [28]. Mais par la suite Gaudin fera preuve de rigidité, refusant d'accepter le concept de valence et semblant ignorer les développements de la stéréochimie après 1860, la théorie qu'il développe dans son ouvrage [29] n'évoluera guère ; si elle fut génératrice d'idées nouvelles en 1831, elle finira en 1873 par devenir obsolète.

D. Auguste Laurent (1807-1853) et Charles Gerhardt (1816-1856)

Avec le développement de la chimie organique, autour des années 30, il devient très difficile d'expliquer les propriétés individuelles, extrêmement différentes de ces composés, uniquement par la nature et la proportion de quatre éléments : le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène communs à tous. On commence à entrevoir que la différence de propriétés des substances organiques doit être due aux différences dans l'arrangement des atomes. Les phénomènes tels que l'isomorphisme [30], l'isomérisation [31] et l'allotropie [32] se prêtent à cette interprétation.

F.-G. Hopkins, lauréat du prix Nobel de médecine en 1929 reconnaît que : « la chimie organique structurale est l'un des plus grands exploits de l'esprit humain » , de même que R.-P. Feynman, qui obtient le prix Nobel de physique en 1965 renchérit ainsi : « La chimie organique est l'une des plus fantastiques enquêtes policières jamais réalisées ».

Le français Auguste Laurent, qui en est l'un des plus prestigieux instigateurs, ne centre pas son programme de recherche sur un thème défini *a priori*. Il se rend compte que la chimie organique se développe sans aucune base solide. Il lui faut trouver une méthode et c'est sur ce point que sa contribution sera la plus originale et la plus féconde.

Ses premiers travaux, proposés par Dumas, consistent en une expérimentation rigoureuse et exhaustive du naphthalène et de ses dérivés. L'énorme masse de résultats qu'il obtient, sur des corps de composition voisine avec des atomes toujours identiques, oriente sa réflexion vers l'arrangement des atomes. Partant d'une observation dont le premier mérite revient à Dumas, Laurent trouve dans les phénomènes de substitutions les arguments qui ruinent la théorie dualistique de Berzelius.

En traitant certains carbures d'hydrogène par le chlore, Dumas note en 1833, que l'halogène possède le pouvoir singulier de s'emparer de l'hydrogène et de le remplacer atome par atome [33]. Dumas, prudent, en reste à un bilan de comptabilité : un hydrogène est perdu, un chlore est gagné. Dans le laboratoire même de Dumas, Laurent va beaucoup plus loin, il multiplie les expériences du même genre et ose affirmer que le chlore remplace au sens propre l'hydrogène, c'est-à-dire occupe la place et joue le même rôle que l'hydrogène auquel il se substitue. En 1836, faire jouer au chlore, le plus négatif des éléments, le même rôle qu'à l'hydrogène, le plus positif, c'est contester de front la théorie dualistique de Berzelius alors en vigueur et c'est tout simplement inacceptable !

Laurent suppose que les propriétés chimiques d'un corps dépendent très fortement de l'arrangement de ses atomes ; ainsi le fait expérimental que l'hydrocarbure hydrogéné et l'hydrocarbure chloré ont des propriétés pratiquement identiques vient confirmer son idée directrice : les deux composés ont donc le même arrangement. C'est ce que ne veut pas conclure Dumas qui, pour se justifier auprès de Berzelius, précise : « M. Berzelius m'attribue une opinion précisément contraire à celle que j'ai toujours émise, savoir que, dans cette occasion, le chlore prendrait *la place* de l'hydrogène. Je n'ai jamais rien dit de pareil [...]. Je ne suis pas responsable de l'exagération outrée que M. Laurent a donnée à ma théorie » [34].

Dans sa thèse de doctorat qui reprend son important article de 1836, Laurent précise ses intentions. À travers les réactions, il veut chercher ce qui demeure invariable, la charpente de l'édifice moléculaire : « Toutes les combinaisons organiques dérivent d'un hydrogène carboné, radical fondamental, qui souvent n'existe plus dans les combinaisons mais y est représenté par un radical dérivé renfermant autant d'équivalent que lui » [35]. En effet, ses connaissances en cristallographie l'aident à concevoir les composés organiques comme des édifices atomiques qui conservent, au cours des réactions, tout ou seulement une partie de leur structure : « on voit donc que comme en cristallographie on pourra enlever des modifications ou une partie seulement sans les remplacer ou en les remplaçant toutes ou partiellement mais il n'en sera pas de même dans la charpente centrale ou dans le radical ; on ne pourra lui enlever une seule pièce, c'est-à-dire un seul atome sans le détruire à moins qu'on ne remplace l'atome enlevé par un autre atome équivalent qui viendrait maintenir l'équilibre de la charpente » [36].

Mais comment accéder à cet "arrangement des atomes" dans les composés organiques (les futures formules développées), qu'il juge tellement utile pour l'avenir de la chimie ?

Il ne connaît certes pas cette structure qui persiste sans se détruire dans une suite de réactions chimiques mais il peut "la suivre", parce qu'elle *reste la même* dans beaucoup de transformations, ou "métamorphoses" qu'il fait subir aux composés : « J'ignore complètement, disais-je, quel est l'arrangement des atomes dans l'éther acétique [...] je ne sais ; mais je soutiens que, quel que soit cet arrangement, il reste le même dans les dérivés chlorés » [37].

Laurent utilise la réactivité chimique et l'isomorphisme dans une sorte de va et vient continu entre l'une et l'autre et en confrontation constante avec sa théorie ; l'isomorphisme est là pour vérifier ce

qu'il a déjà prévu grâce à sa théorie des combinaisons organiques et dans presque tous les cas ses prédictions sont vérifiées.

Les formules de Laurent n'ont plus rien à voir avec les formules dualistiques de Berzelius ; celles-ci délivraient l'arrangement binaire, celles-là doivent permettre de concevoir les métamorphoses et traduire les analogies.

Ce qui est remarquable dans la méthodologie de Laurent, c'est le changement du statut de la théorie. En effet, avant lui on essayait de deviner, à partir des faits, les "causes" qui les avaient produits ; telle était la position de Haüy, Lavoisier, Berzelius, Dumas... on testait ensuite par des expériences les hypothèses envisagées comme "causes". Mais cette méthode simple qui a si bien fonctionné avec Lavoisier ne convient plus pour l'énorme masse de faits complexes de la chimie organique.

Laurent doit créer "l'objet" qu'il se propose d'étudier, objet qui n'est plus donné, ce qui exige une méthode beaucoup plus sophistiquée. Certes on peut admettre, comme M. Blondel-Négrélis, que la méthode de "transformation des arrangements" de Laurent fonctionne à la manière d'un mécanisme de transformation de fonction mathématique, à la manière d'Évariste Galois, grand mathématicien de la même époque : « Le noyau [...] introduit à la manière des nombres complexes, il est ce qui doit permettre de résoudre le problème des arrangements, théoriquement. Le noyau d'Haüy était un être naturel, celui de Laurent est un être mathématique » [38], mais à condition de ne pas oublier que c'est un ensemble d'expériences chimiques concrètes et complètement exploitées qui le mène à la reconnaissance des groupements structurés. Laurent visualise l'architecture atomique le flacon à la main, pourrions-nous dire, c'est-à-dire en relation étroite avec la réactivité chimique.

En ne se préoccupant pas de rechercher le "vrai" arrangement mais de suivre dans les métamorphoses et dans les formes cristallines dans quels cas cet arrangement est *le même*, le statut de la théorie a changé, il ne s'agit plus qu'elle soit "vraie" mais qu'elle soit "féconde" : « ... si je l'avais cru aussi vrai qu'un axiome, je me serais croisé les bras, pensant que j'avais pour la science, fait assez. En attendant je m'en suis servi comme un aveugle s'appuie sur un bâton, prêt à le jeter lorsqu'on lui ouvrira les yeux » [39]. La théorie n'est plus seulement expression des faits observés mais aussi, d'une certaine façon, expression d'une idée de l'homme quant aux faits observés. La connaissance est le résultat d'un travail de l'homme sur les choses. Il s'agit désormais de cheminer de l'objet au sujet, mais aussi du sujet à l'objet, parcourir en quelque sorte l'espace entre les deux [40].

Ainsi, pour Laurent, la molécule qui acquiert une dimension architecturale devient l'unité pertinente dans l'étude des réactions : l'atome est désormais la plus petite quantité d'un corps simple qui peut exister en combinaison et la molécule représente la plus petite quantité d'un corps simple qui peut être employée comme réactif pour effectuer une réaction chimique.

Si Laurent, sur le plan épistémologique comme nous l'avons vu, est un novateur, son ami Gerhardt l'est aussi mais d'une toute autre façon.

Charles Gerhardt, qui devient ami et collaborateur de Laurent, va lui aussi contribuer à clarifier fortement les concepts d'atome de molécule ainsi que le concept d'équivalent. En étudiant un grand nombre de composés du carbone, il repère des disparités entre les formules couramment admises sur la base des équivalents pondéraux et les quantités pondérales ou volumiques obtenues dans les réactions. Le repli général sur les équivalents dans les années 1840, motivé par les difficultés rencontrées dans l'utilisation des densités gazeuses par Dumas, avait totalement éliminé de la scène les considérations de volume. En admettant, comme Berzelius, que l'eau renferme deux atomes d'hydrogène pour un atome d'oxygène et l'acide carbonique un atome de carbone pour deux d'oxygène, Gerhardt remarque que les quantités obtenues, dans les réactions de la chimie organique, correspondent toujours au double de ces formules : H_4O_2 au lieu de H_2O et C_2O_4 au lieu de CO_2 . Il en déduit que les formules admises en chimie organique sont deux fois trop fortes et que cela complique inutilement l'écriture. Il propose donc de doubler les poids atomiques du carbone (12 au lieu de 6), de l'oxygène (16 au lieu de 8) et de réduire de moitié les poids atomiques de certains métaux. Il en résulte une division par deux d'un certain nombre de formules, notamment celles de l'acide acétique, des alcools, des aldéhydes et

des hydrocarbures et une homogénéisation de celles-ci avec la chimie minérale. Ces formules simplifiées s'opposent à toute écriture dualistique et se prêtent au contraire à une interprétation en termes de types.

Les réformes préconisées par Laurent et Gerhard semblent apporter dans un premier temps plus de confusion qu'elles n'en lèvent. Le travail de Gerhardt complète admirablement celui de Laurent ; il est d'ailleurs difficile, dans la période de leur étroite collaboration, de savoir ce qui revient à l'un et à l'autre. Wurtz en associant les noms de Laurent et Gerhardt le reconnaîtra : « Une théorie est bonne lorsqu'elle parvient à grouper les faits dans un ordre logique. Elle est féconde lorsqu'elle provoque des découvertes et qu'elle porte en elle le germe de progrès importants. Aucun de ces avantages n'a manqué à la théorie des types [de Laurent et Gerhardt]. De ses derniers développements est sortie une conception nouvelle, plus générale et qui supplée à l'insuffisance que nous venons de souligner. Nous voulons parler de la théorie de l'atmicité » [41].

La théorie des types met l'accent sur le "centre actif" dans une molécule, c'est-à-dire sur la "nature" de tel atome particulier. En effet, tous les atomes ne jouent pas le même rôle et les seules considérations d'arrangement ne suffisent plus. C'est alors qu'on découvre une propriété fondamentale des éléments, leur "atmicité" ou "valence" : Le chlore, le brome, l'iode, ... sont toujours monovalents, c'est-à-dire qu'ils s'unissent à un seul atome d'hydrogène, l'oxygène est toujours divalent, l'azote est toujours trivalent... Qu'en est-il du carbone ? La contribution la plus importante pour établir la tétravalence du carbone et la liaison du carbone avec lui-même, viendra de l'allemand August Kekule (1829-1896) et de l'écossais Archibald Scott Couper (1831-1892) en 1858. Dès lors, l'écriture des formules développées devient possible et l'on comprend par exemple pourquoi l'éther éthylique et l'alcool qui ont exactement la même formule brute - C_2H_6O - ont des propriétés si différentes. En effet, leurs formules développées sont respectivement : CH_3-O-CH_3 et CH_3-CH_2-OH . Il faudra attendre le néerlandais H. Van't Hoff (1852-1911) et le français A. Le Bel (1847-1930) en 1874, pour que les quatre liaisons du carbone soient envisagées : tétraédriques, ce qui ouvrira la voie à la stéréochimie ou chimie dans l'espace.

Mais l'atome reste toujours une hypothèse. Un long débat va en résulter : entre les "équivalentistes" et les "atomistes" chez les chimistes et entre les "énergétistes" et les "atomistes" chez les physiciens.

IV. L'atome en débat

A. Le débat chez les chimistes

Au milieu du siècle, les chimistes sont divisés. Il leur est impossible de trouver un terrain d'entente ; non seulement le conflit entre "équivalentistes" et "atomistes" est ouvert mais, à l'intérieur de chaque camp, on constate de sérieuses divergences. Les équivalentistes ont le choix entre des équivalents fondés uniquement sur des rapports pondéraux de combinaison, ou bien sur des rapports volumiques, ou bien sur des équivalents de substitution, ou bien ils peuvent opter pour un système mixte adoptant toujours la formule la plus simple. Du côté des atomistes, l'accord n'est pas non plus parfait. Un chaos indescriptible de chiffres et de formules sévit : une même formule peut désigner plusieurs substances ; par exemple, HO désigne aussi bien l'eau et l'eau oxygénée, C_2H_4 le méthane et l'éthylène. Kékulé pour illustrer cet indescriptible désordre relève au moins 19 formules différentes pour le seul acide acétique. N'y tenant plus, il décide finalement de réunir ses collègues en congrès.

Les questions qui agitent le monde des chimistes sont particulièrement difficiles. Tout d'abord les chimistes ne s'accordent pas sur les valeurs à donner aux poids atomiques, moléculaires ou "équivalents", et encore moins sur l'écriture des formules chimiques des composés organiques. L'influence de Berzelius est encore prégnante, sa théorie dualistique empêche de concevoir l'union de deux atomes semblables ; aussi les gaz hydrogène et oxygène ne peuvent être conçus diatomiques, comme Gaudin le prétend ; Dumas, dont l'influence est tout aussi considérable, ne fait pas, nous l'avons vu, une nette distinction entre atome et molécule.

C'est alors qu'un professeur italien entre en scène : son objectif clairement affiché est de faire un cours compréhensible à ses étudiants. Il s'agit de faire accéder ceux-ci à une claire distinction des concepts d'atome et de molécule : il faut leur décrire des méthodes physiques permettant d'accéder aux poids moléculaires et atomiques et enfin les habituer à la notation atomique pour écrire de façon univoque les formules chimiques, et ce faisant, leur donner l'amour de cette discipline, tellement formatrice pour l'esprit. Dès la première leçon de son cours, Cannizzaro montre que l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, formulée en 1811 et 1814, selon laquelle "des volumes égaux de gaz quelconques, pris dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent un nombre égal de molécules", est générale et s'appuie sur des faits indéniables.

Comment l'hypothèse d'Avogadro-Ampère peut-elle être utilisée ? Elle sert bien sûr à déterminer les poids moléculaires, en lui associant la méthode des densités de vapeur déjà exploitée, mais incomplètement, par Dumas. Puisque les poids atomiques sont relatifs, il choisit de prendre un poids atomique comme unité de comparaison : le poids "d'une moitié de molécule d'hydrogène". Il n'y a pas lieu de se préoccuper, dans un premier temps, de savoir si le corps étudié est simple ou composé et quelle est sa composition ; dans tous les cas la mesure de sa densité de vapeur donne le poids moléculaire. Dans un deuxième temps, si le corps est décomposable, on pratique une analyse élémentaire pour obtenir les proportions en poids des divers éléments qu'il contient.

En proposant alors à ses étudiants d'examiner les tableaux des différents poids moléculaires obtenus par cette méthode, il les amène à constater que les quantités variées du même élément contenues dans diverses molécules sont toutes multiples entières d'une même quantité, laquelle restant toujours entière doit s'appeler raisonnablement atome.

Sur le plan épistémologique, remarquons la façon dont Cannizzaro introduit et définit le concept "d'atome" ; il ne définit pas ce concept de façon réaliste puisque l'atome ne semble avoir aucune existence ontologique, il s'agit plutôt d'un concept opératoire : l'atome est avant tout une quantité mesurable.

La méthode de détermination des poids moléculaires, et par voie de conséquence des poids atomiques, nécessite des composés volatils ; or ceux-ci ne le sont pas toujours. En revanche, la méthode des chaleurs spécifiques découverte par Dulong et Petit est utilisable pour des composés solides ; elle donne les poids atomiques d'abord et, par voie de conséquence, les poids moléculaires. Dans le cas où les deux méthodes peuvent être utilisées, elles fournissent le même résultat, ce qui renforce considérablement l'argumentation de Cannizzaro.

Toute la synthèse de Cannizzaro le "Sunto di un corso di filosofia chimica..." paraît sous la forme d'une lettre adressée au professeur S. De Luca ; elle repose sur l'acceptation claire et totale de l'hypothèse d'Avogadro-Ampère, remarquable théorie ordonnatrice qu'il a su percevoir et qui va bientôt accéder au statut de "loi".

Mais c'est surtout, comme on le sait, au premier congrès international de chimie de Karlsruhe les 3, 4, 5 septembre 1860, que Cannizzaro a la possibilité de donner à ses idées une publicité plus large. Le but de ce congrès, suscité par Kékulé et C. Weltzien, est d'essayer de mettre les chimistes d'accord sur un certain nombre de définitions des concepts d'atome, de molécule, d'équivalent, d'atomicité... Wurtz s'associe à ses collègues allemands pour l'organiser. Certains chimistes confirmés, en place dans les institutions, refusent d'y participer tels Liebig et Wölher..., à l'exception de Dumas qui va d'ailleurs jouer un rôle de frein comparativement aux jeunes chimistes fougueux et dynamiques qui ont davantage besoin de voir évoluer les choses. L'issue des débats reste ambiguë : l'assemblée des chimistes se sépare en laissant à chaque auteur la liberté d'utiliser les notations qu'il souhaite. Cependant l'ami de Cannizzaro, Angelo Pavesi, professeur de chimie à l'université de Padoue, prend l'initiative de distribuer à chaque congressiste un exemplaire du "Sunto". C'est ainsi que Lothar Meyer en reçoit un qu'il met dans sa poche pour le lire pendant le voyage de retour. Cette lecture le convertit à la nouvelle façon de voir de Cannizzaro : la chimie organique doit obéir aux mêmes lois que la chimie minérale. Lothar Meyer publie en 1864 son livre célèbre qui, reprenant les idées de Cannizzaro : "*Die modernen theorien der Chemie*" exerce une énorme influence. La prise en compte

des poids atomiques de Cannizzaro permet précisément à Lothar Meyer et Mendeleïev de formuler la loi périodique à la fin de 1860. On doit d'ailleurs à Mendeleïev cette nouvelle définition, encore plus précise, des concepts d'atome et molécule : « De même que jusqu'à Laurent et Gerhardt, on a employé les mots « molécule », « atome », les uns pour les autres, de même aujourd'hui on confond souvent les expressions de *corps simple et d'élément* ; chacune d'elles a cependant un sens bien distinct 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 chimiques. À 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 d'élément appelle l'idée *d'atome*" [42].

La confusion dans les formules disparaît peu à peu, ce qui permet, entre autres, le développement de la chimie structurale. Pourtant, en France, comme on le sait, l'adoption générale de la notation atomique n'a lieu qu'en 1893 pour l'enseignement secondaire et seulement plusieurs années après pour le supérieur, alors que les chimistes l'utilisent partout depuis longtemps pour se comprendre et faire avancer leur science. Les efforts de Cannizzaro, qui permirent de rallier une majorité de chimistes organiciens à la notation atomique, n'eurent aucune influence sur M. Berthelot (1827-1907), professeur influent de chimie organique au collège de France qui maintient, en France, jusqu'à la fin du siècle, la notation équivalentiste.

En 1877 le débat entre les atomistes et les équivalentistes est relancé à l'Académie des sciences, à propos de la dissociation des vapeurs à haute température. Ce phénomène, découvert quelque vingt ans plus tôt par H. Sainte Claire Deville, semble mettre en question l'hypothèse d'Avogadro-Ampère. La discussion s'étend rapidement à tout un ensemble de questions liées à l'atomisme.

À Paris, la notation atomique est adoptée par Wurtz, Friedel, Saler, Naquet, Schutzenberger et d'autres... tandis que la notation en équivalents est préconisée par Berthelot, Sainte Claire Deville, Troost, Lemoine, Bouchardat, etc. Berthelot reproche à son collègue Wurtz, ardent défenseur de l'atomisme de croire aux atomes comme si on pouvait les voir. Convaincu que la science peut seulement révéler des rapports entre phénomènes, Berthelot veut en rester aux équivalents qui seuls, à ses yeux, résultent de l'expérience.

Victor Grignard qui reçut le prix Nobel de chimie en 1912 rapporte qu'il lui fut impossible d'obtenir des renseignements sur la notation atomique pendant ses études. Paul Sabatier, un autre prix Nobel français critique violemment le monopole de l'enseignement des équivalents dans l'enseignement supérieur. La censure était si totale que pour institutionnaliser l'enseignement de la notation atomique, les rares défenseurs du système alternatif durent créer une école indépendante sponsorisée par les industriels parisiens et le conseil municipal de Paris : l'École de physique et de chimie industrielle de Paris ouverte en 1882. [43].

B. Le débat chez les physiciens

Tandis que les chimistes se disputent sur la nécessité d'introduire les atomes dans leur science, plusieurs physiciens de la fin du XIX^e en ont besoin comme modèle pour construire leurs théories [44].

Maxwell (1831-1879) intervient dans le développement de la théorie cinétique, peu après les premiers travaux de Clausius (1857-1858). Mais, contrairement à ce dernier, il part de l'hypothèse que les particules d'un gaz se déplacent à différentes vitesses et il calcule leur distribution statistique. Une deuxième contribution importante de son œuvre est le principe "d'équipartition de l'énergie" déjà supposé par Clausius. Ce principe fondamental de la théorie cinétique des gaz permet d'affirmer que le nombre de molécules dans un volume donné, dans les mêmes conditions de température et de pression, est toujours le même pour tous les gaz parfaits. Ainsi, l'hypothèse d'Avogadro-Ampère débattue pendant un demi-siècle dans les milieux chimistes, acquiert une confirmation rigoureuse à travers une théorie physique. De même, dans le cadre de la théorie cinétique, la molécule reçoit une

définition dynamique qui permet de la distinguer de l'atome. Elle est la particule sur laquelle s'exercent les forces intermoléculaires prises en considération dans le calcul et elle est la particule sur laquelle s'applique l'hypothèse d'Avogadro-Ampère.

W. Ostwald (1853-1932), professeur de chimie à Leipzig, obtient le prix Nobel en 1909 pour son travail sur la catalyse. Il centre son travail de recherche sur l'application de la thermodynamique à la chimie. C'est lui qui fait connaître aux chimistes l'importance des travaux de Gibbs sur la loi des phases et qui entreprend de réinterpréter toute la chimie, en termes d'énergie, à la lumière des deux principes de la thermodynamique. Dès lors, l'hypothèse atomique devient une hypothèse inutile et le concept de matière, lui-même lié à une interprétation mécaniste de la nature, lui paraît dépassé. Ce travail, qui trouve un écho en France dans l'œuvre de Pierre Duhem, repose sur une épistémologie caractéristique que Boltzmann dénonce comme attitude phénoménologique selon laquelle une théorie scientifique doit rester au plus près de la description des faits observés et minimiser le rôle des hypothèses.

Il faut toutefois signaler qu'en 1909, Ostwald renonce à son combat contre l'atomisme, considérant que les travaux de J.-J. Thomson sur l'ionisation des gaz et de Jean Perrin sur le mouvement brownien apportent une preuve expérimentale de la structure atomique de la matière.

L. Boltzmann (1844-1906) marque la science de son temps par ses travaux sur la théorie cinétique et la thermodynamique. Il enseigne entre autres la physique théorique à Munich, Vienne et Leipzig. Il est l'auteur de l'interprétation probabiliste de l'entropie qui donne la solution à la question difficile de la conciliation de la deuxième loi de la thermodynamique avec la réversibilité des équations de la mécanique.

Boltzmann, partisan de l'atomisme, et Ostwald, défenseur de l'énergétisme, s'affrontent lors du colloque de Lübeck en 1895. L'atomisme de Boltzmann est lié au finitisme mathématique, une interprétation du calcul infinitésimal, mais il reflète également une position épistémologique plus générale : selon lui il n'y a pas d'expérience pure ; les concepts et les théories sont toujours des images mentales. Par conséquent, les équations de la phénoménologie ne tirent pas moins que celles de l'atomistique leur origine des images mentales mécanisées. Boltzmann défend l'atomisme avec ardeur non parce qu'il le considère comme la seule description de l'univers, mais parce qu'il constate que les concepts mécaniques ont rendu et peuvent encore rendre un inestimable service à la science. Malgré la force des arguments et l'ardeur du combat, Boltzmann ne réussit pas à convaincre ses adversaires.

Les travaux de Jean Perrin et le développement de la physique quantique balaieront les derniers doutes sur "l'existence" des atomes mais Boltzmann n'en profitera pas, s'étant donné la mort le 5 septembre 1906.

V. Des atomes à l'atome

À la fin du XIX^e siècle, un nouveau type de phénomène fait son apparition dans le laboratoire des physiciens, les rayons : 1) les rayons cathodiques, étudiés par le physicien anglais W. Crookes (1832-1919), apparaissent comme composés de projectiles électrisés négativement ; 2) les rayons X, repérés par le physicien allemand W. Roentgen (1845-1923), électriquement neutres et très pénétrants ; 3) les rayons "uraniques" émis par un sel d'uranium, découverts en 1896 par Henri Becquerel (1852-1908). Cette dernière découverte va achever de clore le débat, tant des chimistes que des physiciens, sur "l'existence" des atomes ; nous devrions dire sans abus de langage, sur l'atome en tant qu'objet scientifique utilisable.

En 1897, J.-J. Thomson (1856-1940) publie les résultats de ses expériences : 1) les rayons cathodiques sont des corpuscules chargés d'électricité négative ; 2) les corpuscules ont un rapport e/m (charge/masse) mille fois supérieur à celui d'un ion hydrogène et, en admettant que leur charge électrique est égale à une unité électrolytique, la masse de ces corpuscules est mille fois inférieure à celle d'un atome d'hydrogène ; 3) la faible masse de ces corpuscules explique la facilité avec laquelle ils peuvent pénétrer une mince feuille d'or ; 4) toutes ces propriétés étant indépendantes de la nature du

matériau des électrodes et de la nature du gaz, il faut en conclure que ces particules sont les constituants universels de tous les atomes chimiques.

Le congrès international de physique de Paris en 1900 consacre l'existence de ces corpuscules subatomiques, baptisés électrons. J.-J. Thomson propose en 1903 un premier modèle de l'atome : une charge diffuse de densité de charge constante dans laquelle se meuvent les électrons sous l'effet de forces électrostatiques. Il utilise ce modèle de façon heuristique sans lui accorder de statut réaliste. En 1906, il reçoit le prix Nobel de physique, partagé avec Kaufman.

Tandis qu'il examine la phosphorescence des sels d'uranium, H. Becquerel découvre que, même dans l'obscurité, ceux-ci donnent naissance à des radiations pénétrantes qui impressionnent une plaque photographique pourtant enveloppée dans un papier noir. Cette curieuse propriété se manifeste aussi pour d'autres sels : les sels de thorium ; puis, suite aux travaux de Marie et Pierre Curie, deux nouveaux éléments radioactifs sont isolés : le polonium et le radium.

Rutherford et F. Soddy étudient alors la nature chimique de la radioactivité et arrivent à la conclusion, somme toute extraordinaire, qu'un atome radioactif quel qu'il soit peut spontanément se scinder, évacuant un fragment de lui-même, les particules α (noyaux d'hélium) et laissant comme résidu un élément tout autre. La transmutation des éléments devient réalisable en même temps que l'atome n'est plus considéré comme insécable. Il en résulte par conséquent que des atomes différents sont constitués de la même matière en différentes quantités. La matière élémentaire primordiale est donc la même dans les atomes de chaque substance. Rutherford en observant le comportement des particules α qu'il envoie sur de minces plaques métalliques exprime ainsi sa stupéfaction en découvrant l'existence du noyau atomique : « C'était le plus incroyable événement qui arrivait dans ma vie. C'était au moins aussi incroyable que si vous aviez tiré une balle de 15 inch sur un morceau de papier et qu'elle revienne vers vous pour vous tuer » [45].

En 1908, Rutherford réussit avec Geiger à déterminer le nombre d'Avogadro sur un gaz d'hélium en comptant les particules α émises à partir des scintillations provoquées sur une plaque de sulfure de zinc. En 1911, Rutherford est en mesure de proposer un nouveau modèle de l'atome. Chaque atome est malgré son extrême petitesse presque entièrement vide : toute sa charge positive et sa masse sont concentrées dans un noyau dont la taille est le 1/100000 de la taille de l'atome lui-même. Si toute la charge positive se trouve concentrée dans un noyau minuscule, où donc se situent les électrons négatifs ? Rutherford se contente de les imaginer dans une sphère négative autour du noyau.

Le physicien danois Niels Bohr (1885-1962) complète le modèle de Rutherford et donne un modèle planétaire de l'atome très célèbre, bien que très vite révisé et dépassé. Bohr améliore le modèle de Rutherford en tentant d'articuler la spécificité chimique des éléments regroupés dans le tableau de Mendeleïev avec la description du comportement des électrons qui, dans ce modèle, tournent autour du noyau.

Pour rendre compte de la relation empirique établie par Balmer en 1885 qui donne les fréquences du spectre de l'hydrogène, Bohr, en 1913, adopte le modèle planétaire de Perrin-Rutherford qu'il modifie en y introduisant la quantification du rayonnement de Plank. L'atome planétaire est instable selon la mécanique classique et doit émettre un rayonnement continu ; pour lever la difficulté, Bohr imagine alors qu'il existe des états stationnaires de l'atome où les électrons gravitent, sans rayonner, sur des orbites privilégiées, désignées par des nombres entiers n, m, \dots qui correspondent à des niveaux énergétiques E_n, E_m, \dots . Pour déterminer ces orbites, Bohr introduit une condition de quantification, en supposant que les valeurs permises de l'action des électrons, pendant une révolution, sont des multiples entiers du quantum d'action h ; l'émission (ou l'absorption) d'un rayonnement correspond à des transitions des électrons entre deux orbites, les quantités d'énergie mises en jeu sont alors quantifiées : $\Delta E = E_m - E_n$ et le rayonnement émis est monochromatique, sa fréquence ν est donnée par la relation de Plank : $\Delta E = h\nu$. Le calcul de Bohr est en accord avec la valeur expérimentale de la relation de Balmer pour le spectre de l'hydrogène.

Non seulement le modèle atomique de Bohr explique le spectre visible de l'hydrogène, mais il s'applique aussi avec succès aux spectres de rayons X de divers éléments. Quand des rayons

cathodiques très rapides (des électrons) percutent une cible de métal froid, des rayons X sont émis (rayons semblables à la lumière mais avec une longueur d'onde un millier de fois plus faible). En 1914, un brillant élève de Rutherford, Henry Mosley mesure les longueurs d'onde de ces rayons X pour une série de métaux de poids atomiques croissants. Les résultats montrent un décroissement de la longueur d'onde des rayons X émis au fur et à mesure que le poids atomique des éléments augmente. Mathématiquement, il n'est pas difficile de montrer que cela constitue une preuve de la croissance régulière de la charge positive du noyau d'une unité électronique pour chaque élément successif. Les travaux de Mosley sont si fondamentaux qu'ils ont pu prédire l'existence de trois nouveaux éléments jusque là inconnus qui ont été ensuite confirmés et identifiés.

Les modifications que Bohr est amené à faire subir aux lois de la physique classique sont guidées par deux impératifs : le premier est de rendre compte des discontinuités des valeurs des fréquences du spectre en utilisant au mieux les règles de quantification du rayonnement de Plank-Einstein ; le second est une exigence de cohérence telle que les modifications qui peuvent être apportées aux lois de la physique classique doivent permettre aux nouvelles lois élaborées de retrouver les lois classiques comme cas limite : par exemple, lorsque les rayons des orbites électroniques sont grands, dans le cas limite où les électrons sont faiblement liés au noyau de l'atome, leur comportement doit être prédit de la même manière par la théorie classique et par la théorie des quanta. Bohr est amené à utiliser, en 1918, un "principe" de correspondance entre les grandeurs physiques classiques et quantiques. L'atome de Bohr ne permet pas de prévoir les transitions individuelles des électrons ; l'utilisation de ce modèle implique de recourir à une interprétation probabiliste, donc de renoncer à une interprétation déterministe.

Des historiens ont relevé que si Bohr n'a eu aucune répugnance à surmonter les contradictions d'un modèle qui, selon les circonstances, contredit la mécanique de Newton ou l'électrodynamique de Maxwell et qui introduit en physique le concept de transitions brusques, acausales, c'est sans doute qu'il était familier avec les philosophies de S. Kierkegaard et W. James. En effet, pour James, les changements dans la qualité de la conscience connaissent des haltes ou "parties substantives" et des modifications ou "parties transitives" que l'observation introspective ne peut fixer ; Kierkegaard insiste sur l'indétermination des sauts entre niveaux de conscience qui sont incompatibles entre eux et dont la description dépend du choix de l'individu.

Pour terminer, nous dirons un mot de Jean Perrin (1870-1942) qui, en 1913, rédige un ouvrage "les atomes" [46] en destination du grand public qui a, de suite, un impact considérable en France dans le débat sur l'atomisme. Jean Perrin défend une physique réaliste qui ne se contente pas d'être féconde mais qui prétend expliquer le réel. Il propose une élégante démonstration indirecte qui mobilise un large éventail de branches de la physique et de la chimie. La théorie cinétique offre plusieurs voies pour déterminer la constante d'Avogadro N, par le biais des mesures de viscosité, de l'équation de Van der Waals, du mouvement Brownien, la théorie des quanta, la théorie des électrons, la genèse et la destruction des substances radioactives. Perrin conclut que cette convergence vers une même valeur de N, aux erreurs expérimentales près, à partir d'une douzaine de méthodes expérimentales indépendantes tiendrait du miracle si les atomes et les molécules n'avaient pas une réalité objective.

Désormais les atomes ne doivent plus être considérés comme de petits édifices rigides, les "boules de billard" de Dalton du début du XIX^{ème} siècle, régis par une mécanique simple. Ils laissent entrevoir de petits mondes complexes et hiérarchisés qui obligeront les savants à inventer de nouveaux outils de pensée. Mais à partir de là, bien sûr, il s'agit d'une autre histoire.

Notes et références bibliographiques

[1] DALTON J., cité par Lucia de Brouckère in "Évolution de la pensée scientifique" Éd. Maison de la Laïcité, Bruxelles, 1980, 163.

[2] Lois expérimentales qui montrent que les quantités de bases qui saturent un même poids d'un acide quelconque saturent aussi des poids correspondant de tout acide.

[3] Lorsque deux corps se combinent, le poids de l'un est dans un rapport fixe avec le poids de l'autre.

- [4] Lorsque deux corps A et B sont susceptibles de donner naissance à plusieurs corps, les divers poids du corps B qui s'unissent avec un même poids du corps A sont dans des rapports très simples, petits et entiers comme 1, 2, 3.
- [5] GAY-LUSSAC J.-L., "Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres", Mémoires de la Société d'Arcueil, 2, 1809, 207-234.
- [6] DULONG M. et PETIT, "Recherches sur quelques points importants de la théorie de la chaleur", Annales de chimie et de physique, T.10, 1819, 395-424.
- [7] MITSCHERLICH E., "Sur la relation qui existe entre la forme cristalline et les proportions chimiques" Annales de chimie et de physique, 14, 1820, 172-191.
- [8] " ... si, ... nous attachons au nom d'élément 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 pas eux-mêmes composés de deux ou même d'un plus grand nombre de principes, mais puisque ces principes ne se séparent jamais, ou plutôt puisque nous n'avons aucun moyen de les séparer, ils agissent à notre égard à la manière des corps simples, et nous ne devons les supposer composés qu'au moment où l'expérience et l'observation nous en auront fourni la preuve." Lavoisier A.-L., Traité élémentaire de chimie, Discours préliminaire, Tome 1, 1789, réédition fac similé, Bruxelles, Culture et Civilisation, 1965, p.XVII.
- [9] DAVY H., "The bakerian lecture : on some chemical agencies of electricity", Philosophical Transaction, 97, 1807, 41.
- [10] BERZELIUS J.-J., Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité, 1819, Paris, 91 et 98.
- [11] AMPÈRE A.-M., "Lettre de M. Ampère à M. le Comte de Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition relative des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées", Annales de chimie, 90, 1814, 43-86
- [12] AVOGADRO A., Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons, Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle, 73, 1811, 58-76.
- [13] Pour une étude plus complète, on peut consulter : M. Scheidecker-Chevallier, R. Locqueneux, "La théorie de la combinaison chimique d'A.-M Ampère", Revue d'histoire des sciences, XLVII/3-4, 1994, 309-352 ; M. Scheidecker-Chevallier, "L'hypothèse d'Avogadro (1811) et d'Ampère (1814) : La distinction atome/molécule et la théorie de la combinaison chimique", Revue d'histoire des sciences, 1997,50/1-2,159-194.
- [14] AMPÈRE A.-M., "Lettre à Berthollet...", loc.cit.,155.
- [15] *Ibid*,56.
- [16] Pour une étude plus détaillée du travail de Dumas, on peut consulter : M. Scheidecker-Chevallier, "Impact des idées d'Ampère en chimie sur J.-B. Dumas et M.-A. Gaudin", Science et Technique en perspective, 1997, II^e série, 1,fas. 2, 283-307.
- [17] DUMAS J.-B. "Traité de chimie appliquée aux Arts", 8 volumes, Paris-Bechel, 1828, Vol.1, Introduction, xxxv.
- [18] *Ibid*, xxxiv.
- [19] DUMAS J.-B., "Mémoire sur quelques points de la théorie atomistique", Annales de chimie et de physique, 33, 1826, 337-391, 338.
- [20] *Ibid*, 339.
- [21] Gay-Lussac dès 1816, en se servant de la dénomination "volume" de préférence à celle "d'atome", spécifiait pour les formules de l'eau HO_{1/2}, de l'ammoniac NH₃, de l'acide sulfurique SO_{3/2} ce qui rendait acceptable la présence de fractions dans les formules.
- [22] DUMAS J.-B. "Sur la densité de la vapeur du phosphore" Annales de chimie et de physique, 49,1832, 210-214, 214.
- [23] DUMAS J.-B., Leçons sur la philosophie chimique, 1837, Paris ; Éd. Culture et civilisation, Bruxelles, 1972, 249.

- [24] Pour plus de précisions sur le travail de Gaudin, on peut consulter : M. Scheidecker-Chevallier, "La chimie géométrique d'A.-M. Ampère et M.-A. Gaudin", L'Actualité Chimique, Juin 1999, p.34-39.
- [25] GAUDIN M.-A., "Recherche sur la structure intime des corps inorganiques définis...", Annales de chimie et physique, 52, 1833, 113-133, 116.
- [26] *Ibid*, 115-116.
- [27] *Ibid*, 121.
- [28] *Ibid*, 121.
- [29] GAUDIN M.-A., *L'Architecture du monde des atomes*, 1873, Paris, Éd. Gauthier-Villars.
- [30] L'isomorphisme montrant que "le nombre et l'arrangement des éléments d'un système moléculaire sont indépendants de la nature de ces éléments".
- [31] L'isomérisie où : "un nombre déterminé d'atomes se groupent de différentes manières (de façon que les corps) possédant une composition chimique identique jouissent de propriétés physiques et chimiques différentes".
- [32] Le polymorphisme ou allotropie, sorte : "d'isomérisie considérée chez les corps simples" ; par exemple : l'oxygène O₂ et l'ozone O₃.
- [33] L'anecdote est connue : Lors d'une soirée aux Tuileries, dans les années 1830, les chandelles dégageaient une fumée particulièrement irritante ; Dumas, chargé d'étudier le phénomène, montre que les vapeurs incriminées sont de l'acide chlorhydrique qui provient du remplacement, lors du blanchiment de la cire au chlore, des atomes d'hydrogène de la cire par des atomes de chlore.
- [34] Dumas cité par A. Laurent, *Méthode de chimie*, 1854, Paris, Éd. Mallet-Bachelier, 242-243.
- [35] LAURENT A., "Théorie des combinaisons organiques", Annales de chimie et de physique, 61, 1836, 125-146, 126.
- [36] Laurent cité par J. Jacques dans "La thèse de doctorat d'Auguste Laurent et la théorie des combinaisons organiques", Bulletin de la Société Chimique de France, 5e série, 1954, D.31-D.38, D38.
- [37] LAURENT A., *Méthode de chimie*, *Loc. cit.*, 239.
- [38] BLONDEL-NÉGRÉLIS, *Dire les choses : Auguste Laurent et la méthode chimique*, Paris, 1996, Éd. J. Vrin, 189.
- [39] LAURENT A., "Suite des recherches diverses en chimie organique", Annales de chimie et de physique, 66, 1837, 314-336, 335.
- [40] Pour plus de précisions à ce sujet, on peut consulter : M. Scheidecker-Chevallier, "Baudrimont, Gaudin, Laurent et l'approche structurale de la chimie", Revue d'histoire des sciences, 53/1, 2000, 133-167.
- [41] WURTZ A., "Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier", Dictionnaire de chimie pure et appliquée, Vol.1, 1870, Hachette, Paris, xciii.
- [42] MENDELEÏEV D., "La loi périodique des éléments chimiques"(1871), Le Moniteur scientifique, traduction française, 21, 1879, 691-737, 693.
- [43] Pour des précisions sur ce sujet, on peut consulter : T. Shinn, "The French Science Faculty System, 1808-1914 : Institutional Change and Research Potential in Mathematics and the Physical Sciences", Historical studies in the Physical Sciences, Vol.10, 1979, 271-332.
- [44] Pour la fin de notre exposé qui traite de questions particulièrement bien connues, nous renvoyons le lecteur intéressé aux ouvrages de base, entre autres : BENSUADE-VINCENT B., STENGERS I., *Histoire de la chimie*, 1993, Paris : Éd. La découverte ; LOCQUENEUX R., *Histoire de la physique, Que sais-je ?*, 1987, Éd: PUF ; BENSUADE-VINCENT B. et KOUNÉLIS C., *Les atomes, une anthologie historique*, 1991, Press pocket, Agora ; PULLMAN B., *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, 1995, Paris, Éd : Fayard.
- [45] RUTHERFORD, cité par Joan Solomon in *The structure of matter*, 1973, d : David and Charles, Newton Abbot, Great Britain, 99.
- [46] PERRIN J., *Les atomes* (1913), réédition Gallimard, collection Idées, 1970.