

DU RADICAL A LA VALENCE



Le but le plus élevé de la chimie est de découvrir la constitution des corps, de déterminer le groupement et les relations mutuelles des atomes, de définir, par conséquent, le rôle que joue chacun d'eux à l'égard de ses voisins. Et si, parmi ces atomes, il en est qui n'aient pas épuisé leur capacité de combinaison, il faut les distinguer des autres et les marquer d'un signe caractéristique. Cela sera d'un grand secours pour les formules de constitution et pour l'interprétation des réactions chimiques, car il ne faut pas oublier que les propriétés des corps sont fonction de leur constitution.

Adolphe Wurtz

Très tôt les chimistes ont utilisé des formules pour désigner les composés (formés à partir des éléments), non pour faire joli mais parce qu'elles répondaient à un vrai besoin que l'on peut exprimer ainsi :

La formule doit non seulement renvoyer à la composition élémentaire du composé mais aussi, et peut-être surtout, aux réactions, aux transformations que l'on peut en attendre. Ce n'est donc pas seulement un moyen d'identification, ni même de description, c'est également un outil d'explication et de prévision des propriétés chimiques. Ce second aspect présente un intérêt capital. A partir de la seconde moitié du 19^{ième} siècle, son étude approfondie va conduire à l'une des notions les plus fécondes que la chimie ait connue : celle de valence des éléments (alors appelée atomicité).

Avant de raconter son histoire il est indispensable de préciser, de faire comprendre, qu'une formulation, même identique, n'a pas la même signification au cours du temps. Prenons un exemple très simple. Lorsque nous lisons HCl nous disons : c'est un atome d'hydrogène chimiquement lié à un atome de chlore, donc une molécule d'acide chlorhydrique. Mais au début du 19^{ième} siècle, pas du tout. La même formule voulait dire : c'est de l'hydrogène lié chimiquement à du chlore. Le renseignement était déjà précieux puisque l'on savait ce que contenait ce composé, ce qui n'est nullement évident, et que l'on pouvait séparer, au cours des réactions, l'hydrogène du chlore. En revanche, le symbole Cl

signifiait : quelles que soient votre astuce et vos capacités, jamais vous ne tirerez de ça autre chose que du chlore.

Lorsque les idées de Proust (Joseph) se répandirent, on jugea opportun d'intégrer sa loi des proportions définies dans la formule en posant $H=1$ et $Cl=35,5$ à titre d'équivalents-poids (toujours dans notre exemple). Cela signifiait que dans l'acide chlorhydrique, il y a toujours en poids 35,5 fois plus de chlore que d'hydrogène. Mais rien de plus. Vous voyez qu'on est loin de la théorie atomique.

Or les atomistes n'auront de cesse de détourner, de polluer, de pousser à la collaboration ces formules pour leur faire dire autre chose, en l'espèce que HCl signifie un atome d'hydrogène lié chimiquement à un atome de chlore.

Non seulement la signification évolue, mais également pour certains corps la façon même de les formuler (Berzélius¹ changera trois fois de mode de notation). Aussi, par un souci de compréhension, chaque fois que cela sera possible sans trop bousculer les idées alors en vogue, j'utiliserai notre notation moderne.

Il est cependant un point pour lequel je me vois (sans regret) contraint de résister aux sirènes de la modernité en continuant à appeler l'hydrogène par son nom de même que l'oxygène, le chlore et tant d'autres. Certes le dioxygène est plus facile à « inventer » qu'un catalyseur capable d'activer sélectivement l'une des quatre liaisons carbone-hydrogène du méthane. Pourquoi alors ne pas poursuivre en appelant l'ozone trioxygène, le fer polyfer (tous ses atomes étant liés), l'éthane diméthyl, le benzène triacétylène (cela nous rajeunirait), etc...D'ailleurs on aurait pu faire mieux pour épater les badauds en utilisant des termes plus savants comme hydrure d'hydrogène ou nitrure d'azote, mais ne désespérons pas. Notre bonne vieille soude ayant acquis le statut enviable d'hydroxyde

de sodium, je suis stupéfait de voir l'eau faire encore de la résistance, et à cet égard je soupçonne une sourde rivalité, aboutissant à un match nul, entre les partisans de l'hydrure d'oxygène et ceux de l'oxyde d'hydrogène. Peut-être se mettront-ils un jour d'accord pour hydroxyde d'hydrogène.

Bref, que l'on me pardonne, même dans le même panier, je continuerai à appeler deux chats deux chats, et non un dichat.

1 – LA CONTROVERSE DES SUBSTITUTIONS

On donne le nom de radicaux à certains corps composés qui, n'existant pas à l'état libre pour la plupart, seraient susceptibles de jouer dans les substances organiques le rôle de corps simples.

Auguste Laurent

En France, depuis Beaumarchais, tout finit par des chansons. Pour les substitutions, tout commence par un bal donné aux Tuileries, au début de 1830, donc à la fin du règne de Charles X. La soirée se trouvait illuminée par une forêt de magnifiques bougies ; mais bientôt les invités furent obligés de fuir les salons, pleurant, toussant, crachant, au bord de l'asphyxie.

Appelé comme expert afin d'élucider le phénomène, le jeune chimiste Jean-Baptiste Dumas découvre que la combustion des royales bougies dégage de l'acide chlorhydrique. Plaisanterie de très mauvais goût ? Attentat ? Non : excès de zèle. Nous sommes à l'époque du triomphe du chlore comme agent de blanchiment et le fabricant a cru bon de traiter la cire des bougies par le

chlore afin de leur donner une belle blancheur nacrée. S'il comptait se faire bien voir de son Prince, le résultat n'a pas été à la hauteur de ses espérances.

D'abord Dumas constate que la cire ne contient pas de chlore libre. Ce dernier s'est donc chimiquement fixé à la cire au cours du traitement, très vraisemblablement en remplaçant, en se substituant à certaines parties de celle-ci ; hypothèse vérifiée expérimentalement : le chlore peut se substituer à l'hydrogène de la cire.

Ce n'était qu'un simple incident. Pourtant l'étude des substitutions allait bientôt se heurter de front à la théorie la mieux établie de la combinaison chimique, celle du chimiste suédois Berzélius. Ce dernier considérait que toute liaison chimique suppose une attraction électrique due à un dipôle (d'où le nom de liaison dipolaire) ; par exemple l'acide chlorhydrique résulte de la liaison du chlore négatif avec l'hydrogène positif. Par conséquent aucune liaison ne peut exister entre deux éléments du même signe. Cette position dogmatique et fautive empêchera Berzélius de s'engager à fond en faveur de l'atomisme, sa théorie restant corpusculaire, sans plus. Dans son œuvre il louvoie constamment en employant indifféremment les termes atome, particule, molécule, équivalent, nombre proportionnel, volume. Lorsqu'il se voit contraint d'écrire H_2 (impossible selon sa théorie²), il recourt à un artifice en écrivant un H barré et non H_2 .

Au demeurant c'est un travailleur infatigable qui domine la chimie de son temps, à telle enseigne que dès 1818 il publie un tableau des poids atomiques qu'il peaufinera en 1833. Or sur 52 poids atomiques publiés par Berzélius 42 soit plus de 80% sont parfaitement cohérents avec ceux utilisés de nos jours. Et encore les 10 restants concernent pour la plupart des éléments peu connus ou

peu utilisés à l'époque, comme le vanadium, l'uranium, le thorium, le zirconium...

Quel est le secret de son succès ? Berzélius a eu l'intelligence de s'appuyer sur trois principes vrais :

- l'hypothèse d'Avogadro et la loi des volumes de Gay-Lussac
- la loi des chaleurs spécifiques de Dulong et Petit
- l'isomorphisme de Mitscherlich

Les points 1 et 2 ont été évoqués dans *Le roman de l'atome*. Pour le 3^{ième}, il s'agit de considérer que si deux composés, par exemple le carbonate de calcium et le carbonate de zinc, cristallisent sous la même forme, cela démontre que leurs formules moléculaires sont très semblables. Mitscherlich lui-même le dit encore plus clairement : « Le même nombre d'atomes combinés de la même manière, produisent la même forme cristalline ; et cette même forme cristalline est indépendante de la nature chimique des atomes et n'est déterminée que par le nombre et la position relative des atomes. »

Quand vers la fin des années 50, soit dix ans après sa mort, la notation devint une véritable pagaille, beaucoup de voix s'élevèrent pour en revenir à celle de Berzélius, ce qui représente un bel hommage posthume rendu au grand savant suédois.

Au début les substitutions ne dérangent guère la théorie de la liaison dipolaire de Berzélius. C'est Auguste Laurent (1807-1853), élève et préparateur de Dumas, qui va mettre le feu aux poudres avec l'« invention » du radical. Voici pourquoi :

Avant Laurent personne ne pouvait croire sérieusement qu'en substituant, par exemple, un atome de chlore négatif à un atome d'hydrogène positif, le reste

de la molécule restait inchangé. Il devait y avoir, au cours de la réaction, un profond remaniement de l'ensemble et, au bout du compte, le principe de dipolarité demeurerait respecté.

Non, dit Laurent, le fait de remplacer un atome d'hydrogène par un atome de chlore ne modifie en rien le reste de la molécule et ce reste se comporte comme un tout, inchangé au cours de la réaction, c'est un radical.

Au début Dumas trouve intéressante la proposition de son élève et même la soutient, conscient malgré tout d'une difficulté. Si l'on appelle R le radical de Laurent, et s'il reste inchangé au cours de la réaction on a, avant substitution HR soit H^+R^- (dipôle) et après ClR soit Cl^-R^+ (dipôle). Or R ne peut être tantôt positif et tantôt négatif au gré des besoins. Il faut choisir. La notion de radical est donc totalement incompatible avec le dipôle. Ce sera l'un ou l'autre. Laurent en est parfaitement conscient. Il est jeune et naïf. Il croit qu'il va gagner parce qu'il a raison. Or, à court terme, ce ne sont pas les idées vraies qui triomphent, ce sont celles des gens influents.

De Stockholm, la statue du Commandeur donne de la voix. En 1836 Berzélius est au faite de sa gloire. Chaque année il publie ses *Rapports* dans lesquels il résume et commente tout ce qui s'est passé d'important en chimie au cours des douze derniers mois. Ne pas y figurer c'est être rejeté dans les ténèbres extérieures. Or il y éreinte la théorie des radicaux et conclut par cette exécution capitale : « Je crois qu'il est inutile que les *Rapports* s'occupent à l'avenir de pareilles théories ».

Il faut admirer l'œuvre de Dumas, elle est immense et souvent originale. Il est plus difficile d'admirer Dumas, c'est un carriériste doublé d'un caractériel assoiffé d'honneurs³. Il évalue vite la menace d'être censuré par Berzélius. Alors, pour se dédouaner il charge son élève

Laurent, le désavoue, le chasse. Il clame que cette opinion ne le concerne pas, qu'il a toujours dit le contraire, qu'il a toujours été un bon croyant en liaison dipolaire. On dirait un accusé aux abois cherchant à éviter le bûcher dans un procès en sorcellerie. Pas brillant.

Pourtant il continue, mais au plus petit bruit, à étudier les substitutions et en 1839 il tombe sur un composé, prévu par Laurent, l'acide trichloracétique, obtenu à partir de l'acide acétique. La découverte est capitale car l'acide trichloracétique possède pratiquement toutes les propriétés chimiques de l'acide acétique. Comment si la molécule a été bouleversée de fond en comble par la triple substitution aurait-elle pu conserver ses propriétés chimiques initiales ? Dumas ne peut plus se taire. Même s'il essaye de temporiser en évoquant un « type » acide acétique pour éviter le mot diabolisé de radical, le choc frontal avec Berzélius, si longtemps redouté et différé, apparaît inévitable. Liebig⁴ prend fait et cause pour le chimiste suédois et dans un libelle ironique traite Dumas, ou peu s'en faut, de Docteur Charlatan. Lui, Dumas !

Mais trois ans se sont écoulés et Dumas n'est plus seul. L'idée de Laurent a creusé son sillon. Gerhardt, par exemple, au début hostile à la théorie des radicaux, s'est laissé peu à peu convaincre. Il étudiait la synthèse des esters⁵ ce qui revenait à condenser un acide organique sur un alcool avec élimination d'eau. Or l'ester obtenu peut être hydrolysé en redonnant intacts l'acide et l'alcool initiaux. La réaction n'avait en rien tout cassé, tout chamboulé et dans l'ester devaient donc se trouver les « résidus » de l'acide et de l'alcool. Pour Gerhardt, il est clair que ses résidus ressemblent comme des frères aux radicaux de Laurent.

En fait la querelle, tantôt ouverte, tantôt larvée, ne s'éteignit qu'en 1848 avec la mort de Berzélius. Son intérêt théorique allait d'ailleurs devenir dérisoire car un chimiste

anglais de génie, Alexander Williamson (1824-1904), va transcender la notion de radical et porter le débat sur un plan plus élevé, à partir de 1851-1852, en développant la chimie des types.

2- WILLIAMSON : LE GÉNIE DES TYPES

Sans cesse, l'expérimentateur met à jour des faits jusque-là insoupçonnés et formule des lois nouvelles, et, sans cesse, afin que l'esprit humain puisse emmagasiner ces richesses, le théoricien imagine des représentations plus condensées, des systèmes plus économiques ; le développement de la Physique provoque une lutte continuelle entre la nature qui ne se lasse pas de fournir et la raison qui ne veut pas se laisser de concevoir.

Pierre Duhem

Pendant que Gerhardt se livrait aux joies de l'estérification, Williamson, de l'autre côté de la Manche faisait de même concernant l'éthérification. L'opération consistait à condenser un alcool sur lui même avec perte d'une molécule d'eau⁶. Il remarque à cet égard que l'alcool peut être considéré comme de l'eau dans laquelle 1 atome d'hydrogène a été substitué par un radical :

→ comparez **HOH** et C_2H_5OH (alcool éthylique)

Pour obtenir l'éther il faut substituer les 2 hydrogènes de l'eau :

→ comparez **HOH** et $C_2H_5OC_2H_5$ (éther éthylique)

Mais pourquoi s'arrêter là ? Ne peut-on traiter de même les acides organiques, les oxacides, les bases, les

esters... Voyons quelques propositions de Williamson à partir du type eau **HOH** (le radical « moderne » est entre parenthèses) :

- | | | |
|--------------------------|---|---|
| 1. Potasse | KOH | |
| 2. Acide nitrique | NO₂OH | |
| 3. Oxyde d'argent | Ag O Ag | |
| 4. Nitrate d'argent | NO ₂ O Ag | |
| 5. Acide acétique | C ₂ H ₃ O OH | (CH ₃ CO-) |
| 6. Alcool éthylique | C ₂ H ₅ O H | (CH ₃ CH ₂ -) |
| 7. Ester acétyléthylique | C ₂ H ₃ O OC ₂ H ₅ | (CH ₃ CO- et
CH ₃ CH ₂ -) |
| 8. Ether éthylique | C ₂ H ₅ O C ₂ H ₅ | (2 CH ₃ CH ₂ -) |

Comme on le voit c'est l'ébauche de nos formules développées et cette conception va se montrer d'une fécondité inouïe.

Premier exemple : Formule 8. Rien n'impose que les deux radicaux soient identiques ; et Williamson, champion de l'éthérisation, crée le 1^{er} éther dissymétrique, le méthyléthyl éther, suivi de bien d'autres. Renversant ! Pour la première fois dans l'histoire de la chimie, on fabrique des composés avec un plan sous les yeux.

Second exemple : Formules 2 et 5. En 1851 on croyait dur comme fer qu'il n'existait pas d'anhydride pour les monoacides (on disait alors les acides monobasiques). Pourquoi dans la formule 2, le second hydrogène ne pourrait-il pas être substitué par un second radical NO₂ pour donner l'anhydride nitrique → *Fait par Sainte Claire Deville*.

Même chose pour la formule 5 mais cette fois avec un second radical C₂H₃O- pour donner l'anhydride acétique → *Fait par Gerhardt*.

Des difficultés surgirent tout de même, en premier lieu avec l'acide sulfurique SO_4H_2 (ou H_2SO_4) qui peut avec une monobase, telle que la soude NaOH , donner deux sels, un sel acide et un sel neutre. Il s'agit donc d'un diacide (on disait un acide bibasique) qui ne peut en aucune façon entrer dans le type eau **HOH**. L'objection semblait imparable.

C'est peut-être là plus qu'ailleurs que l'on se rend compte à quel point Williamson, en tant que chimiste, est une sacrée pointure. Balayant ces basses contingences, il crée le type eau condensée **$\text{H}_2\text{O}_2\text{H}_2$** d'où il fait dériver (entre autres) :

- Acide sulfurique $\text{SO}_2\text{O}_2\text{H}_2$ ou $\text{SO}_2(\text{OH})_2$
- Sulfate acide de sodium $\text{SO}_2\text{O}_2\text{HNa}$
- Sulfate neutre de sodium $\text{SO}_2\text{O}_2\text{Na}_2$

Wurtz⁷ en restera toujours ébahi. En 1879 il note dans sa *Théorie atomique* : « Monsieur Williamson a écrit cela en deux lignes ; mais combien cette idée si simplement énoncée a été féconde en développements ! »

En effet le petit jeu peut continuer longtemps :

- avec le type eau trois fois condensée **$\text{H}_3\text{O}_3\text{H}_3$** on déduit la structure de l'acide phosphorique $\text{PO}(\text{OH})_3$ et bien sûr celles de ses sels.
- le type hydrogène **HH** permet de passer à l'acide chlorhydrique **HCl** et à bien d'autres.
- du type hydrogène quatre fois condensé **H_4H_4** on peut faire dériver le méthane **CH_4** . Kékulé s'en souviendra lorsqu'il aura à déterminer la valence du carbone.

Je n'ai pas l'intention de faire ici un cours de chimie des types, bien que l'oubli dans lequel restent plongés cette doctrine et son initiateur apparaisse profondément

choquant. Mon propos est de montrer que l'émergence de la notion de valence est indissociable de ses développements ; et à cet égard les types eau et eau condensée peuvent suffire.

3- LE TRIOMPHE DE LA VALENCE

Les formules de constitution reposent sur le principe de la saturation réciproque des atomes ou de l'enchaînement atomique, principe qui découle de la notion de l'atomicité, dont il est la conséquence la plus importante. Il prend sa source dans les faits, et il offre une utilité pratique, car les chimistes s'en servent journellement dans les discussions relatives à la constitution des corps et à l'interprétation de leurs propriétés.

Adolphe Wurtz

C'est à l'occasion d'une passe d'armes entre Berthelot⁸ et Wurtz au sujet de la glycérine (ou glycérol) que la chimie des types, de curiosité scientifique qu'elle était au début, va fixer l'attention de tous les chimistes.

En 1854, Berthelot, à partir de la glycérine, parvient à synthétiser trois esters différents avec un même monoacide (par exemple l'acide acétique) et en conclut qu'en fait ce que l'on appelle glycérine résulte du mélange de trois espèces de glycérines différentes.

Wurtz est extrêmement sceptique. Il connaît la chimie des types et se souvient du type eau trois fois condensée ($\text{H}_3\text{O}_3\text{H}_3$) qui permet d'interpréter l'acide phosphorique, $\text{PO}(\text{OH})_3$ et ses trois sels de sodium possibles. Pour lui la glycérine est un trialcool, $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ pouvant donner trois esters : mono, di et tri. S'il a raison, il

doit aussi exister un dialcool dérivant du type eau deux fois condensée. En effet :

- **HOH** → CH_3OH méthanol (connu)
- **H₂O₂H₂** → $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ glycol (inconnu)
- **H₃O₃H₃** → $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ glycérol (connu)

Pour le prouver, une seule solution, réaliser la synthèse du glycol, alors totalement inconnu. Il y parvient⁹ en 1855 et cette réussite fait l'effet d'une bombe. Duhem écrira : « Il est en chimie peu de corps dont la découverte ait été aussi importante que celle du glycol ; de là est issue la notation chimique moderne. » Il n'est pas exagéré de dire que dans la lutte que se livrent les équivalentistes et les atomistes, la synthèse du glycol constitue le tournant. Devant ce « miracle », les conversions commencent à affluer. La chimie des types n'apparaît plus seulement comme une idée originale parmi d'autres, mais comme un outil explicatif et prédictif d'une puissance insoupçonnée.

Afin de distinguer les radicaux pouvant se rapporter au type eau, eau deux fois condensée et eau trois fois condensée, on commence à les noter de la façon suivante :

- eau → exemple $\text{C}_2\text{H}_5'$ (une capacité de saturation)
- eau 2 fois condensée → exemple SO_2'' (deux capacités de saturation)
- eau 3 fois condensée → exemple PO''' (trois capacités de saturation)

Les règles n'étant pas encore fixées, cette capacité de saturation pouvait aussi s'appeler atomicité ou valeur d'équivalence, qui se contractera très vite en valence.

Pour intéressante qu'elle fût, la chimie des types souffrait pourtant de deux défauts :

1. sa relative complexité, surtout en chimie organique.
2. le caractère parfois arbitraire avec lequel un composé se voyait rattaché à un type plutôt qu'à un autre.

Or, depuis quelque temps, Edward Frankland (1825-1899) se demandait : *Au lieu de parler de radicaux, de types, de capacités de saturation, ne peut-on tout résumer et tout simplifier en faisant de l'atomicité (ou valence) une propriété des atomes eux-mêmes ?* Ah, la bonne question !

Pour apprécier la démarche de Frankland, prenons le cas le plus simple possible : l'eau. C'est le type **HOH** mais c'est aussi un dérivé du type hydrogène **HH** par substitution d'un hydrogène par un radical oxydryle : **HOH**. Alors, pourquoi ne pas dire tout simplement que l'atome d'hydrogène est monovalent et celui d'oxygène divalent ?

A partir de là tout l'écheveau se démêle et l'ancienne objection de Berzélius et consorts tombe d'elle-même : si l'atome d'hydrogène est monovalent, pourquoi n'épuiserait-il pas sa capacité de saturation avec lui-même pour donner H-H ? De même pour l'atome d'oxygène et ses deux capacités de saturation pour donner O=O ?

En 1857 Kékulé établira non seulement que l'atome de carbone est tétravalent, mais qu'il est capable d'épuiser une partie de ses quatre « capacités de saturation » ou valences avec lui-même ce qui justifiera l'existence des chaînes carbonées.

On n'en finirait pas de citer toutes les heureuses conséquences de la découverte de la valence, tant cette notion s'est montrée d'une fécondité quasi inépuisable. Toutefois il est impossible de passer sous silence les

formules développées et l'explication des isomères qui en découlent directement. Nous avons vu que la formule brute de l'alcool éthylique est C_2H_6O . Mais l'éther méthylique, composé aux propriétés totalement différentes (sauf la densité de vapeur !) s'écrit aussi C_2H_6O . Pourquoi ? Grâce à la valence, les formules développées répondent à la question :

alcool éthylique..... CH_3-CH_2-OH
 éther méthylique..... CH_3-O-CH_3

Bien sûr, cela nous paraît enfantin puisque nous sommes familiarisés avec ces représentations ; nous réagissons comme les lecteurs d'un roman policier qui en connaissent la fin et s'exclament à chaque page : c'est évident ! Pourtant, en 1860, tout cela ne coulait pas de source et les discussions se faisaient plutôt âpres.

C'est ainsi que la question de l'isomérisation va allumer une nouvelle polémique Berthelot / Wurtz qui, encore une fois, tournera à l'avantage du second. Pour l'occasion, ce sont les isomères du trichloropropane qui sont sur la sellette. Berthelot, qui ne croit pas à la valence, prétend que les propriétés du trichloropropane dépendent de son mode de préparation et qu'à ce titre et compte tenu de la quantité de voies de synthèse possibles, il doit bien en exister quelques centaines. Rien que ça !

Non, conteste clairement Wurtz : « Ces isomères existent. La théorie en prévoit l'existence, en limite le nombre, en indique la constitution. Il faut montrer cela, car nous voici au cœur de la question. » Aussi, pour bien prouver la pertinence de son raisonnement, il établit les formules développées des cinq trichloropropanes possibles, y compris celles des deux isomères non encore synthétisés, et conclut sur le mode ironique : « Des centaines ? Qu'on me montre déjà le sixième ! »

Mais Wurtz est aussi trop réaliste pour ne pas souligner les limites de la théorie. Certes, la valence explique comment les atomes se lient entre-eux dans des ensembles d'une complexité parfois inouïe, surtout en chimie organique ; mais elle n'explique pas pourquoi. Elle a renversé la doctrine de la liaison dipolaire de Berzélius , mais ne l'a remplacée par rien. En d'autres termes elle justifie l'existence du méthane CH_4 mais ne nous est d'aucun secours pour expliquer la stabilité des quatre liaisons carbone-hydrogène de celui-ci.

Il faudra attendre près de 60 ans, et Gilbert Lewis, pour commencer à y voir un peu clair en matière de liaison covalente.

NOTES

- 1- Jöns Berzélius (1779-1848)
- 2- Il n'est pas le seul à nier l'existence des gaz diatomiques. Ainsi Dumas lui emboîte le pas, sans nous faire grâce de ses états d'âme : «Prenons un litre de chlore et supposons qu'il renferme 1000 atomes, un litre d'acide chlorhydrique devra encore en renfermer autant. Or, 1 litre d'hydrogène = 1000 atomes et 1 litre de chlore = 1000 atomes forment 2 litres d'acide chlorhydrique = 2000 atomes. Mais chaque atome de chlore en se combinant avec un atome d'hydrogène n'a pu produire qu'un atome d'acide chlorhydrique ou 1000 atomes en tout : il faut donc admettre que les atomes de chlore et d'hydrogène se sont coupés en deux pour former les atomes d'acide chlorhydrique. Chacun de ces derniers se compose donc d'un demi

atome de chlore et d'un demi atome d'hydrogène. »
Ouf !

Le laïus de Dumas pourrait s'intituler : *Les demi atomes ou pourquoi faire simple quand on peut faire compliqué*. En effet dès 1811 Avogadro a proposé la bonne solution.

- 3- Jean Baptiste Dumas (1800-1884). Il sera (la liste est impressionnante) : membre de l'Assemblée Nationale, sénateur, président du conseil de la ville de Paris, directeur de la Monnaie, Académicien.
- 4- Justus Liebig (1803-1876). Alors que pour le public les grands chimistes de cette époque (Berzélius, Dumas, Laurent, Williamson, Wurtz et tant d'autres) ont sombré dans l'oubli, Liebig reste connu grâce à un extrait de jus de viande, préparé en marge de ses activités chimiques, et qui connut un succès commercial retentissant. La marque Liebig existe toujours. Il se réconciliera avec Dumas lorsque triomphera la chimie des types.
- 5- A titre d'exemple : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Du temps de Gérhardt les esters étaient appelés éthers-sels.
- 6- En fait Williamson faisait réagir un alcoolate de sodium avec un alkyl bromure. Cette réaction porte toujours son nom.
- 7- Adolphe Wurtz (1817-1884) Un des bâtisseurs de la théorie atomique. On peut le considérer comme le Cannizzaro français.

- 8- Etrange personnage que celui de Marcelin Berthelot (1827-1907). Ses brillantes synthèses (alcool, acide formique, éthylène, acétylène, benzène...) ont fondé la chimie organique et enterré à jamais le mythe de la « force vitale ». Pourtant, il n'a pas hésité à piller le travail de ses élèves et pire, à s'opposer avec toute son énergie à la théorie atomique, y compris au niveau de l'enseignement, allant jusqu'à se faire bombarder ministre de l'Instruction Publique en 1886 pour mieux veiller au grain. De ce fait il est responsable du retard pris par la France dans la modernisation de son enseignement de la chimie. Ce n'est qu'en 1890, non qu'il cédera, mais que la vague le submergera.

L'Histoire jugera, dit-on parfois. Certes, mais elle juge souvent bien mal ; elle a retenu le nom de Berthelot, le pourfendeur des idées nouvelles, et presque oublié celui de Wurtz qui fut l'un des artisans les plus doués de la chimie moderne.

- 9- Pour synthétiser le glycol, Wurtz prit la voie suivante : traitement de l'iodure d'éthylène par l'acétate d'argent, suivi d'une hydrolyse.



WURTZ

[retour à la liste PDF](#)