

LE ROMAN DE L'ATOME

1700 –1860



Amedeo Avogadro

*La Nature est un temple où de vivants piliers
Laissent parfois sortir de confuses paroles ;
L'homme y passe à travers des forêts de symboles
Qui l'observent avec des regards familiers.*

Charles Baudelaire

Pour comprendre la puissance opérationnelle et prédictive de notre notation chimique moderne (fondée sur les atomes), il faudrait imaginer un lycéen d'aujourd'hui, après une ou peut-être deux années de chimie, qui assisterait, vers 1820, à un débat passionné sur la teneur exacte en soufre de l'acide sulfurique. Il n'y comprendrait rien... Sa réaction : *Pourquoi chercher midi à quatorze heures ? L'acide sulfurique, c'est H_2SO_4 avec $H = 1$, $S = 32$, $O = 16$; ça se sait, donc il suffit de faire une division !*

Il le sait parce que, lors de sa première leçon de chimie, on lui a appris - non par l'expérience, mais par de belles figures en couleurs - "l'évangile" : la matière est constituée d'atomes⁽¹⁾ indivisibles, chacun avec son poids bien fixe, et ces atomes peuvent s'assembler en molécules selon des règles précises qui ressemblent à un langage, le langage des atomes et des molécules.

Mais au moment où naît la chimie rationnelle, aux environs de 1700, le chimiste, lui, n'a pas de jolies figures en couleurs... Il sait faire apparaître beaucoup de choses dans ses cornues ou ses alambics, mais ces "signes"

sont aussi mystérieux pour lui que les signes chinois, japonais ou hébreux pour celui qui ne connaît rien à ces écritures. Il est comme Champollion devant les hiéroglyphes, la pierre de Rosette en moins...

Comment, en à peine plus d'un siècle, le mystère a-t-il été percé ? Pourquoi a-t-il fallu attendre encore plus d'un demi-siècle avant d'utiliser cette incroyable découverte ? Ce sont les questions auxquelles je vais tenter de répondre.

Pour cela je n'ai recherché aucune prétention scientifique ; je ne suis même pas sûr d'avoir toujours suivi la pure et stricte vérité, car en écrivant ces quelques lignes, je m'intéressais plus à ce qui s'était passé alors dans les têtes que dans les éprouvettes...

Seuls deux passages m'ont obligé à faire un peu de théorie :

- l'exposé sur les équivalents⁽²⁾, qui sera très bref pour deux raisons : primo j'ai bien peur que le sujet n'impatiente vite le lecteur ; secundo j'avoue (à ma honte) que je n'ai jamais pu travailler plus de dix minutes avec les équivalents, qu'ils soient de Wenzel ou du diable, sans recourir au cachet d'aspirine.
- les conséquences théoriques de l'hypothèse d'Avogadro, mais sur un petit exemple très simple.

Enfin, pour plus de clarté et chaque fois que cela sera possible sans biaiser l'histoire, j'emploierai nos termes modernes d'*atome* et de *molécule*, ainsi que la notation également moderne qui, nous le verrons, est celle de Cannizzaro, en mettant les nombres d'atomes en indice et non en exposant⁽³⁾.

1 - ESSOR DE LA CHIMIE : STAHL

Sans doute au premier abord, les théories nous semblent fragiles et l'histoire de la science nous prouve qu'elles sont éphémères ; elles ne meurent pas tout entières pourtant, et de chacune d'elles il reste quelque chose.

Henri Poincaré

S'il fallait choisir un seul mot pour distinguer l'alchimie de la chimie, ce mot serait *transmutation*. L'alchimiste sait, par exemple, calciner le vif-argent (le mercure) et il obtient ainsi des pellicules ou paillettes rouges. Mais ces paillettes, qui n'ont plus aucune des propriétés du mercure initial, sont pour lui, fondamentalement, autre chose que du mercure : il y a eu transmutation. De même, en chauffant une "terre" soigneusement choisie et extraite avec du charbon de bois incandescent, on obtient du fer. Le charbon de bois a transmuté la "terre" en fer. Avec de telles idées on pouvait se demander en effet si l'on ne trouverait pas un jour une terre (ou une pierre) capable de transmuter le plomb en or.

L'alchimie nous a laissé la connaissance de produits tels que des acides, des alcalis, des métaux, mais aussi et surtout ses instruments : le fourneau, la cornue, l'alambic, le mortier, le bain-marie ⁽⁴⁾, le bécher.

Par sa doctrine profondément originale, Georg Stahl (1660-1734) va se démarquer presque totalement de l'alchimie. C'est un médecin, le médecin officiel de la cour de Prusse, donc un personnage important qui, outre la médecine, s'intéresse aussi à la biologie et à ce qu'il faut bien appeler maintenant la chimie. Il est impossible

d'exposer ici l'ensemble de la doctrine chimique de Stahl tant elle est complexe. Mais il est indispensable d'en citer les points qui vont concourir à la réflexion vers l'hypothèse atomique :

- Sa rupture avec l'alchimie est profonde. Selon lui, ce que l'on observe en chimie, ce n'est pas une transmutation, c'est un mélange, mais un mélange très singulier, une mixtion, qui donne des mixtes, et dans ces mixtes, unis d'une façon solide et particulière, se trouvent les ingrédients du départ. A notre époque, cette vision des choses fait grincer les dents des puristes. D'autres (dont je suis) se disent : pas mal vu, quand même !
- Les corps combustibles contiennent du phlogistique qui se dégage sous l'effet de la chaleur. C'est le phlogistique et lui seul qui est à l'origine des flammes et de la chaleur produite lors des combustions.
- Enfin, et c'est capital, il considère que la calcination des métaux est une combustion. Ainsi les particules rouges dont on a parlé tout à l'heure ne sont plus "autre chose" que du mercure, c'est du mercure déphlogistiqué.

Cette dernière hypothèse sera particulièrement riche de conséquences. Lavoisier, par exemple, reconnaîtra le mérite de Stahl pour l'avoir formulée. Dès le début on a fait observer à Stahl qu'il était tout de même curieux que le métal déphlogistiqué soit plus lourd que le métal initial. Mais cette objection n'a pas paru beaucoup le troubler : selon lui le phlogistique est tellement léger qu'il rend aussi plus léger le métal avec lequel il est uni... hum !

La rupture produite par Stahl se fait aussi dans les mentalités. On ne proclame plus : "Aristote a dit...", "Marie la Juive a écrit...", "la Table d'Émeraude d'Hermès Trismégiste nous enseigne que...". Stahl propose une théorie qui lui est propre et recherche une cohérence susceptible d'emporter la conviction. Par ailleurs on peut être certain -c'est dans la nature humaine- que tout le monde ne va pas être d'accord avec lui pour l'éternité... Mais pour le contredire, il faudra avancer des arguments plus convaincants que les siens.

Le progrès est en marche...

2 – LAVOISIER : FAIRE DU VRAI AVEC DU FAUX

Lorsque le débitant de ces imperturbables assertions descend de la tribune et va s'asseoir impassible à sa place, vous le suivez du regard, suspendu que vous êtes entre une espèce d'épouvante et une sorte d'admiration ; vous ne savez si cet homme n'a point reçu de la nature une autorité telle qu'il a le pouvoir de refaire ou d'anéantir la vérité.

François-René de Chateaubriand

Le succès des thèses de Stahl fait de la chimie une science reconnue, enseignée, ayant son corps de doctrines, même si le chimiste n'a pas encore bonne presse : il vit dans la crasse, les fumées, les mauvaises odeurs ; c'est un homme qui travaille, qui se salit les mains, contrairement aux beaux docteurs en robe⁽⁵⁾.

Au 18^{ème} siècle, à Paris, un disciple de Stahl, Rouelle, donne des cours de chimie qui tiennent plus de la réunion mondaine à vocation scientifique que de la

Faculté des Sciences. Parmi ses auditeurs on note Diderot, Venel (qui participera à l'Encyclopédie), mais aussi Turgot et... Lavoisier⁽⁶⁾.

Comme il fallait s'y attendre, les thèses de Stahl ne font pas l'unanimité. Le phlogistique apparaît bientôt comme un article de foi. Il y a les croyants -les plus nombreux- et les mécréants. Lavoisier appartient à la seconde catégorie. Mais c'est un mécréant particulièrement opiniâtre et coriace qui ne se contente pas de se tapoter le menton d'un air dubitatif. Dans sa bataille contre le phlogistique il va utiliser une arme redoutable : la balance. Or à la fin du 18^{ème} siècle, et déjà depuis longtemps, la pesée représente la mesure la plus précise de la physique. Les physiciens et les chimistes de ce temps utilisent le même instrument -le trébuchet- que celui fabriqué avec soin pour peser l'or, les monnaies⁽⁷⁾, les pierres précieuses, toutes choses avec lesquelles on ne badine pas.

Au cours d'une série d'expériences décisives réalisées à partir de 1777 Lavoisier montre que :

- le mercure, par calcination, réagit avec une partie, et une partie seulement, de l'air, partie qu'il appelle oxygène⁽⁸⁾ ;
- l'autre partie de l'air (environ les 4/5) ne peut ni réagir avec le mercure, ni entretenir la vie animale. Il l'appellera pour cette raison azote (a-zoo).

Mais surtout il fait à cette occasion une découverte fondamentale qui sera toujours vérifiée par l'expérience : la masse totale des réactifs engagés dans la réaction est égale à la masse totale des produits formés.

Nouveauté inouïe : personne n'avait encore eu le culot de prétendre qu'après avoir brûlé, un gros tas de bois dont il ne reste que quelques cendres avait donné un poids de produits bien supérieur à celui du bûcher initial⁽⁹⁾.

Pour une loi générale, c'était une loi générale : vous faites réagir tout avec n'importe quoi (pourvu que ça réagisse), la masse totale des produits formés sera TOUJOURS égale à la masse totale des réactifs engagés dans la réaction.

Le conte de fée que l'on nous raconte sur Lavoisier (surtout en France) voudrait que sa découverte fût accueillie dans l'enthousiasme général. Il n'en fut rien. Elle fut acceptée par la plupart dans la résignation, parce que les faits sont les faits et qu'on n'y peut rien... Beaucoup se lamentaient même à l'annonce des résultats, à l'instar du chimiste Macquer : "Monsieur Lavoisier m'effrayait depuis longtemps par une grande découverte qu'il réservait in petto, et qui n'allait pas moins qu'à renverser de fond en comble toute la théorie du phlogistique ou feu combiné : son air de confiance me faisait mourir de peur. Où en aurions-nous été avec notre vieille Chymie s'il avait fallu rebâtir un édifice tout différent. Pour moi, je vous avoue que j'aurais abandonné la partie."

Macquer se fera une raison en pensant qu'entre le phlogistique et l'oxygène la rupture n'est pas totale et qu'un compromis peut encore être trouvé. Il y eut aussi des réactions plus violentes : en Allemagne Lavoisier fut brûlé en effigie⁽¹⁰⁾. Mais Lavoisier eut aussi (et beaucoup) d'admirateurs inconditionnels, parmi lesquels il faut citer le chimiste dijonnais Guyton de Morveau, mais aussi Berthollet et Fourcroy, qui travaillèrent à en finir avec le galimatias incompréhensible au commun des mortels de

la chimie du 18^{ème} siècle, en introduisant, pour nommer les corps, des termes cohérents avec leur composition et leurs propriétés chimiques.

Pour la première fois résonnent ces termes si agréables aux oreilles du chimiste moderne : acide sulfurique, acide sulfureux, sulfates, sulfures, sulfites, et tant d'autres.

Exit l'air déphlogistiqué, place à l'oxygène,

Exit l'esprit de sel, place à l'acide chlorhydrique,

Exit l'eau forte, place à l'acide nitrique,

Exit le sel mirabile, place au sulfate de sodium

--- etc ---

3 - L'ATOME D'AVOGADRO

Aussi quand il se présente à nous quelque doctrine nouvelle, nous avons grande occasion de nous en défier et de considérer qu'avant qu'elle fût produite, sa contraire était en vogue, et, comme elle a été renversée par cette-ci, il pourra naître à l'avenir une tierce invention qui choquera de même la seconde.

Michel de Montaigne

Lavoisier ayant ouvert la voie avec son trébuchet et ses éprouvettes à gaz, on n'allait pas s'arrêter en si bon chemin. Pour ce qui concerne la marche vers l'atome, les grandes dates tombent coup sur coup : 1806, 1807, 1809, 1811.

Au cours des années 1802-1806, Joseph Proust (1754-1826) observe que les corps se combinent en poids dans des proportions simples. Par exemple 1g d'hydrogène avec 8g d'oxygène, ou 2g avec 16g, mais

jamais autrement pour obtenir de l'eau. C'est la *loi des proportions définies*, capitale pour l'histoire de la chimie, mais qui n'a plus d'intérêt pratique aujourd'hui. Berthollet, qui voit la réaction chimique comme une combinaison progressive et équilibrée⁽¹¹⁾, entame une assez vive et longue polémique avec Proust à ce sujet.

A partir de 1804, Dalton, séduit, lui, par la loi des proportions définies, complète les observations de Proust en remarquant que lorsque deux corps se combinent pour donner plusieurs composés, il y a toujours un rapport simple entre un même poids de l'un de ces corps avec les divers poids de l'autre qui conduisent à ces composés. Par exemple 14g d'azote peuvent se combiner avec 8g, 16g, 24g, 32g ou 40g d'oxygène. Or 8, 16, 24, 32 et 40 sont dans des rapports simples. C'est la *loi des proportions multiples*.

Mais Dalton va beaucoup plus loin que Proust dans ses hypothèses. Il suppose que sa loi et celle de son devancier traduisent le fait que les corps ne s'engagent dans des réactions que par des quantités discrètes, extrêmement petites, et que ces quantités sont des atomes. En 1807 il publie sa théorie atomique et propose une notation basée sur les atomes. Mais cette notation est très approximative. Traduite en symboles modernes, il écrit par exemple l'eau HO et le méthane CH. Reconnaissons-lui son grand mérite : il est le premier à ouvrir véritablement la bonne voie.

En 1809, le français Gay-Lussac fait observer que, dans les mêmes conditions de température et de pression, les gaz, lorsqu'ils se combinent, le font dans des rapports simples (on va finir par croire que c'est une manie de la chimie). Par exemple :

1 volume de chlore avec 1 d'hydrogène
1 volume d'oxygène avec 2 d'hydrogène

1 volume d'azote avec 3 d'hydrogène

Pour l'immense majorité des chimistes de l'époque, la théorie atomique de Dalton est une vaste fumisterie qui ne repose sur aucune réalité, et pour cause, puisque personne n'a jamais vu ces fameux atomes, ni même pu les dénombrer.

Or un chimiste italien, Amedeo Avogadro, non par un appareil d'optique qu'il est bien incapable de construire, mais par une hypothèse dont la hardiesse laisse pantois, va se permettre de compter les atomes dans les molécules⁽¹²⁾. Ceci est d'autant plus méritoire que ni la notion d'atome, ni la notion de molécule ne sont alors clairement définies. Avogadro pensait que les éléments - tels l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le chlore - existaient à l'état d'atomes, alors que les corps composés étaient des associations d'atomes (comme nos molécules actuelles).

Depuis longtemps l'attention d'Avogadro était attirée par les propriétés bizarres des gaz en général. Ils occupent tous tout le volume qu'on leur offre, ils se comportent tous de la même façon vis à vis de la pression et de la température. D'où vient donc cette curieuse similitude ? Mais quand il prend connaissance de la loi de Gay-Lussac, pour lui, c'est le déclic : si les gaz ont ces propriétés surprenantes, c'est qu'ils sont constitués de particules infiniment petites (atomes ou molécules) et que dans les mêmes conditions, un même volume de gaz, QUEL QUE SOIT CE GAZ, contient le même nombre de particules. Si c'est vrai, les conséquences sont effarantes. Pour vous les faire sentir, j'ai besoin d'un peu de votre attention. Vous êtes prêts ? C'est parti :

Avogadro prend pour référence le poids d'un atome d'hydrogène, le gaz le plus léger connu. Il écrit donc $H = 1$. Notez que ce n'est ni plus idiot, ni plus

arbitraire que de prendre 1 litre d'eau = 1 kilogramme. Puis il compare la densité des autres gaz par rapport à la densité de l'hydrogène⁽¹³⁾. Par exemple, dans les mêmes conditions, l'oxygène est 16 fois plus dense que l'hydrogène. Avec son hypothèse si $H = 1$, il faut donc que $O = 16$.

De plus on sait, comme l'a confirmé Gay-Lussac, que 1 volume d'oxygène se combine avec 2 volumes d'hydrogène pour donner de l'eau. Toujours d'après son hypothèse, l'eau s'écrit donc H_2O (2 atomes d'hydrogène, 1 d'oxygène), suite à la réaction :

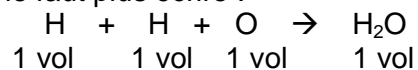


Mais là, 1^{er} hic : 2 volumes d'hydrogène, en se combinant avec 1 volume d'oxygène ne donnent pas 1 volume de vapeur d'eau, mais 2 volumes (l'expérience dixit).

Par ailleurs, comme $H = 1$ et $O = 16$, on doit obtenir $H_2O = 18$, donc une vapeur 18 fois plus lourde que l'hydrogène;

Mais là, 2^{ème} hic : la vapeur d'eau est seulement 9 fois plus lourde que l'hydrogène (l'expérience dixit).

Alors Avogadro, qui n'est pas à court d'idées, va supposer que les gaz qu'il manipule, ne se présentent pas sous forme atomique, mais sous forme de combinaisons comportant 2 atomes identiques. Il ne faut donc pas écrire H , O , N , mais H_2 , O_2 , N_2 . Pour les comparaisons entre éléments, cela ne change rien. La molécule d'oxygène reste 16 fois plus lourde que celle d'hydrogène, et l'atome d'hydrogène 16 fois plus léger que celui d'oxygène. Mais pour la cohérence avec l'expérience, cela change tout. Il ne faut plus écrire :



mais $\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
 1 vol 1 vol 1 vol 2 vol
 donc, résolu, le 1^{er} hic...
 Par ailleurs H_2O (18) est bien 9 fois plus lourd que
 H_2 (2)
 donc, résolu, le 2^{ème} hic.

Et l'on peut continuer... En croisant analyse élémentaire et densité gazeuse, on peut par exemple résoudre les cas, bien embarrassants, du méthane, de l'éthane, de l'éthylène et de l'acétylène. Ce sont des corps gazeux, constitués de carbone et d'hydrogène, qui brûlent dans l'oxygène en ne donnant que du gaz carbonique et de l'eau, ce qui simplifie à l'extrême l'analyse élémentaire. En appliquant l'hypothèse d'Avogadro on trouve respectivement CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_2H_2 avec $\text{C} = 12$ (que l'on peut trouver aussi à partir du gaz carbonique).

On a l'impression que les formules moléculaires sont dans une pelote de ficelle dont on tient un bout. Il suffit de tirer.

Il suffit, à un détail près : c'est qu'à cette époque la plupart des chimistes frémissent rien qu'à l'idée de s'engager dans une telle voie.

Au fur et à mesure qu'il prend connaissance des "trouvailles" d'Avogadro, Berthollet - qui ne supporte déjà pas les proportions définies et n'a pas achevé de vider sa querelle avec Proust à ce sujet - est sur des charbons ardents. Il n'est pas le seul, loin de là.

Mais quand arrive la nouvelle qu'Avogadro considère les gaz simples comme bi-atomiques et qu'il écrit par exemple H_2 , O_2 , N_2 , alors là, non, trop, c'est trop. La goutte d'eau, c'est le cas de le dire, fait déborder le vase. On veut bien tout avaler, mais tout a des limites !

Qu'on essaie de nous faire croire que l'eau est formée de particules dans lesquelles il y a deux particules d'hydrogène, passe encore ; mais dire que dans l'hydrogène gazeux ces mêmes particules sont associées chimiquement deux par deux, de qui se moque-t-on ? C'est l'affinité qui préside aux associations chimiques, il y a des tables pour cela. L'affinité est fondée sur une différence : c'est pour cela que les acides réagissent avec les bases et les éléments électronégatifs avec les électropositifs. Quelle affinité un atome d'hydrogène, si tant est qu'il existe, peut-il bien avoir avec un autre atome d'hydrogène strictement identique ?

Malheureusement pour lui, la belle construction d'Avogadro est comme un géant aux pieds d'argile car elle ne repose que sur une hypothèse. Lavoisier a toujours pu clouer le bec à ses contradicteurs en leur disant : "*Prenez votre balance et voyez vous-même*". Avogadro ne le pourra jamais. En conséquence, il ne trouvera que peu de soutien : chez Dumas (dans un premier temps), davantage chez Berzelius, mais ce dernier, en raison de son attachement à la théorie dipolaire de la liaison chimique, n'admettra jamais que les molécules gazeuses puissent être diatomiques. Avogadro mourra en 1856 sans voir son génie reconnu.

Pour être complet, il faut ajouter qu'en ce début du 19^{ème} siècle les préoccupations théoriques sont au second plan car la chimie appliquée est triomphante. "*Tous les jours, c'était quelque prodige*". Aujourd'hui on ne peut imaginer tout ce qu'elle a apporté en quelques années, comment elle a bouleversé la vie, y compris celle des plus pauvres, et dans le bon sens⁽¹⁴⁾. Si l'on voulait analyser et rassembler les conséquences directes des inventions chimiques du début du 19^{ème} siècle sur l'industrie

moderne, il faudrait presque une bibliothèque. Contentons nous de regarder et de méditer sur ce qui, dans nos propres maisons nous vient droit de cette époque : **la soude caustique**, pour déboucher les éviers, **l'acide chlorhydrique**, pour détartrer, **l'eau oxygénée**, pour soigner les bobos, **le savon de Marseille**, **la glycérine**, **les bougies stéariques**, **les allumettes**, sans oublier l'incroyable **eau de javel**, œuvre de Berthollet, qui mériterait à elle seule un ouvrage à sa gloire.

Le statut social des chimistes a suivi le mouvement. Il serait fastidieux de citer toutes les gratifications tous les honneurs, toutes les dignités qui pleuvent sur eux. Deux cas permettent de saisir le chemin parcouru depuis le siècle précédent : Berthollet anobli par Napoléon, avec le titre de comte, fait assez rare pour un civil ; Gay-Lussac, élevé au rang de Pair de France par Louis-Philippe ; Alors, l'atome...

4 - LE MORT RÉCALCITRANT

L'art de l'investigation scientifique est la pierre angulaire de toutes les sciences expérimentales. Si les faits qui servent de base au raisonnement sont mal établis ou erronés, tout s'écroulera ou tout deviendra faux ; et c'est ainsi que, le plus souvent, les erreurs dans les théories scientifiques ont pour origine des erreurs de faits.

Claude Bernard

Lorsque Avogadro émet son hypothèse, il n'arrive pas sur un terrain vierge ou, comme on dit maintenant, en champ libre. Dès la fin du 18^{ème} siècle, pour utiliser de façon pratique la loi pondérale et quantitative de Lavoisier

(et non pour en rendre compte), les chimistes se mettent à définir des équivalents-poids, unités supposées commodes, issues de la seule expérience, mais qui de ce fait même atteindront vite leur limite car elles ne présupposent aucune théorie générale de la structure de la matière.

Le fossé qui se creuse entre les atomistes (minoritaires) et les équivalentistes (majoritaires) est donc fondamental : c'est celui qui sépare les rêveurs des pragmatiques, et ces derniers seront impitoyables.

Dès 1825 l'atome est moribond, l'œuvre d'Avogadro méprisée, voire oubliée. En 1836, en conclusion d'une conférence prononcée au Collège de France, Dumas, celui-là même qui avait au début soutenu Avogadro, constate et approuve le décès :

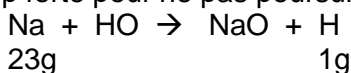
« Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. L'expérience à la main, vous trouverez les équivalents de Wenzel, les équivalents de Mitscherlich, mais vous chercherez vainement les atomes tels que votre imagination a pu les rêver. Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science.... »

"Si j'en étais le maître" n'est pas seulement une figure de style pour Dumas : l'année suivante, il exile à Bordeaux son élève Laurent, coupable d'avoir développé une théorie sur les radicaux⁽¹⁵⁾ qui risque de rouvrir la voie à l'hypothèse atomique. Le proscrit sera même privé de laboratoire pour l'empêcher de nuire.

Que sont ces équivalents prônés par Dumas ?
 D'abord ce sont les poids des éléments capables de se combiner à 1 g d'hydrogène ou de déplacer 1 g d'hydrogène d'une autre combinaison ; puis, pour trouver les équivalents-poids des composés, on opère par association. Ainsi, 1g d'hydrogène peut se combiner avec :

8g d'oxygène donc O = 8
 35,5g de chlore donc Cl = 35,5

Par association, l'eau se note HO (1g d'hydrogène, 8g d'oxygène) et son équivalent-poids est 9. Cela peut paraître simple, mais poursuivons. Le sodium peut déplacer de l'hydrogène de l'eau en donnant de la soude. Or 23g de sodium déplacent 1g d'hydrogène. On écrit donc Na = 23. Mais comme on a écrit l'eau HO, la tentation est trop forte pour ne pas poursuivre en écrivant:



et de prendre, donc, pour formule de la soude NaO. Or, en toute rigueur, NaO représente 31g d'oxyde de sodium (une demi-mole de notre Na₂O). Il y a donc déjà là une erreur de nomenclature : on confond l'oxyde et l'hydroxyde, péché véniel à l'époque...

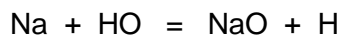
Plus grave, la formulation NaO ne peut pas rendre compte, - et pour cause ! - de l'ensemble des propriétés chimiques de l'hydroxyde. Alors, lorsque le besoin s'en fait sentir, un équivalent-poids d'eau, surgi d'on ne sait où, vient s'accoler à NaO. Dans ces conditions la soude s'écrit aussi NaO,HO, ce qui correspond de loin à notre NaOH, mais laisse la désastreuse impression que 9g d'eau peuvent cohabiter avec 31g d'oxyde de sodium sans réagir.

Encore avons-nous choisi le cas ultrasimple de la soude ; le carbonate de calcium (notre CO₃Ca), lui, doit s'écrire 2CaO,C₂O₄ en précisant que le 2 initial ne

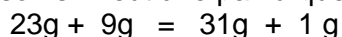
concerne que CaO. Même un non initié peut comprendre la difficulté d'utiliser un tel "équivalent" dans des équations chimiques.

Comment peut-on en arriver là ? Tout simplement en confondant l'objet avec la valeur qui le mesure. Reprenons dès le début : on constate expérimentalement que 1g d'hydrogène réagit avec 8g d'oxygène pour donner 9g d'eau. Très bien. On décide, par convention, de noter ce résultat $HO = 9g$. Parfait, une convention n'engage à rien ; disons que HO est une façon originale d'écrire 9g, tout en précisant que $1 + 8 = 9$, ce qui n'est pas un scoop. Mais embarquer HO dans des équations chimiques en tant qu'eau, c'est une erreur de fait. L'eau n'est pas HO, de même qu'un homme qui mesure 1m80 n'est pas 1m80...

Lorsque le chimiste de 1840, après avoir constaté expérimentalement que 23g de sodium déplacent 1g d'hydrogène de l'eau écrit :

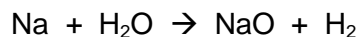


il a mathématiquement raison s'il veut dire par là que :



mais chimiquement parlant, il délire ; et s'il délire c'est qu'il n'a aucun garde-fou lui permettant de séparer l'exactitude du n'importe quoi.

Imaginons de nos jours un jeune chimiste, très novice et un peu distrait, qui après la même constatation expérimentale écrirait :



il s'apercevrait vite qu'il obtient ainsi 2g, et non 1, d'hydrogène et que la seule façon de rendre compte correctement de l'expérience est d'écrire :



Pour monter d'un cran dans le raisonnement, il faut bien comprendre qu'une équation chimique est toujours un discours EXPLICATIF d'une réalité expérimentale. Or ce discours, qui concerne la transformation de la matière, ne peut faire l'économie d'une théorie cohérente de la constitution de la matière. Et ce n'est pas là une fantaisie propre à la chimie : on peut aussi observer depuis la terre les mouvements des planètes, mais un discours EXPLICATIF de ces mouvements ne peut faire l'économie de la théorie de Newton sur la gravitation universelle⁽¹⁶⁾.

Malgré tout, tant que l'on ne quitte pas le domaine de la chimie minérale on peut, moyennant quelques béquilles et autres prothèses, faire "marcher" les équivalents. Mais en abordant la chimie organique, tout se complique. "*L'expérience à la main*", comme le dit si bien Dumas, quel est l'équivalent-poids de l'alcool ordinaire ? Et que penser de la bande des quatre : méthane, éthane, éthylène, acétylène ? Selon que l'on prend l'un ou l'autre, l'équivalent-poids du carbone, supposé constant, sera 3, ou 4, ou 6, ou 12 ; en attendant le propane qui permet de proposer 4,5 et le butane 4,8..... Le choix est ouvert et l'imagination explose : chaque école y va de sa petite idée, et donc de sa petite formule. Dans le courant des années 50, chaque formule finit par désigner plusieurs composés. Pire, un même et seul composé est défini - si l'on peut dire - par plusieurs formules. La palme revient tout de même à l'acide acétique (une espèce chimique relativement simple, CH₃CO₂H) mais qui, selon que l'on est ici ou là, selon que Pierre, Paul ou Jacques tient la plume, a l'honneur de pouvoir être écrit de 19 façons différentes !

Chassé de la chimie officielle, l'atome se vengeait. Quatre-vingts ans après les expériences mémorables de Lavoisier et les efforts de Guyton de Morveau, la nomenclature et surtout la notation étaient devenues une jungle inextricable...

5 - CANNIZZARO: L'INCONTOURNABLE ATOME

L'accord avec l'expérience est, pour une théorie physique, l'unique criterium de vérité.

Pierre Duhem

En 1860 la cacophonie était telle que Kékulé⁽¹⁷⁾, un jeune chimiste allemand, mais déjà de renommée internationale, prit une mesure radicale : réunir le premier Congrès International de Chimie avec un objectif prioritaire : se mettre d'accord une fois pour toutes sur la notation. Il était évident que ces trois jours passés à Karlsruhe resteraient dans l'histoire de la chimie comme le Congrès de Kékulé ; ce fut celui de Cannizzaro.

Stanislao Cannizzaro est un chimiste italien⁽¹⁸⁾ de 34 ans. Il vient de s'illustrer sur les définitions de la molécule et du nombre d'Avogadro. Autant dire que c'est un atomiste convaincu. Mais il sait qu'entre les atomistes et les équivalentistes le fossé est tel qu'il ne sera pas comblé en trois jours...

Aussi, avec beaucoup d'intelligence, beaucoup de diplomatie, beaucoup de conviction, il prêche l'aspect concret, le côté opérationnel des choses. Il démontre que si l'on veut une notation qui rende compte des phénomènes expérimentaux, que chacun puisse comprendre et utiliser, il faut se ranger à celle qu'il

expose, celle issue des travaux de son compatriote Avogadro, même si sa théorie atomique laisse encore perplexe⁽¹⁹⁾.

Malgré cela le congrès de Karlsruhe se termine sur un échec en demi-teinte. Pourtant cet échec n'est qu'apparent. Le plaidoyer de Cannizzaro a laissé une impression profonde et durable.

En congrès les déclarations fracassantes, les professions de foi abruptes, les jolis mouvements de menton à la tribune sont une chose. Revenu dans le calme de son laboratoire, on "descend en soi-même", selon l'expression si juste de Corneille. Et les doutes s'installent : "suis-je sûr d'avoir raison ? ", "que vont devenir mes travaux si seule une poignée d'initiés les comprend ? ", "se ranger à la seule solution possible, est-ce se renier ou faire preuve de sagesse ?"...

De plus, à partir de 1860, l'évolution même de la chimie semble donner raison à l'atome. C'est l'époque où se répand partout la notion de valence des éléments, découverte en 1853 par Frankland ; Kékulé a établi la tétravalence du carbone dès 1857, ce qui a pour conséquence de remettre la chimie organique, longtemps égarée, sur la bonne voie..... la barque équivalentiste fait eau de toutes parts. Pour la couler plus vite, les atomistes vont jusqu'à sortir des placards les travaux d'une paire inséparable de chimistes français, Dulong et Petit (cela ne s'invente pas et fait depuis 150 ans la joie des amphis) qui, au début du siècle, ont mesuré les chaleurs spécifiques d'un nombre impressionnant de composés solides. Or, à chaque fois, si l'on retient la formule moléculaire proposée par Cannizzaro, on trouve une valeur voisine de 6 calories par atome-gramme représenté dans la formule, ce qui renforce le camp des atomistes. Même le langage trahit le triomphalisme, pour

ne pas dire l'arrogance de ces derniers : ils ne parlent plus d'hypothèse, mais de LOI d'Avogadro. Elle est loin l'année 1836 où, terrés dans leur coin, ils se faisaient sermonner par Dumas !

Le mouvement s'amplifie et s'auto-entretient : l'un entraînant l'autre, chacun se met à écrire du Cannizzaro. Les irréductibles disent, pour s'excuser, que s'ils écrivent - par exemple - H_2O et non HO , c'est pour simplifier, pour faire que tout le monde comprenne. Mais, précisément, tout le monde ou presque a compris. Si l'on écrit H_2O , c'est bien sûr, parce que dans les équations l'eau "compte" pour 18g, mais aussi et surtout parce que l'eau est constituée de molécules, et que ces molécules sont chimiquement formées de 2 atomes d'hydrogène et de 1 atome d'oxygène. Personne n'est dupe : écrire H_2O , ce n'est pas habiller de neuf l'équivalent HO , c'est faire acte d'allégeance à la théorie atomique.

Le coup de grâce va venir des gouvernements eux-mêmes, qui ont annexé l'instruction publique dans la sphère de leurs compétences et sont las des escarmouches d'arrière-garde, nuisibles à la cohérence l'enseignement : les équivalents sont priés de déguerpir des manuels scolaires et de céder la place aux atomes et aux molécules⁽²⁰⁾. Il a dû y avoir pour certains des rentrées universitaires bien pénibles...

Plus tard, on déterminera de façon exacte⁽²¹⁾ combien il faut réunir d'atomes d'hydrogène pour faire 1g et l'on trouvera $6,02 \cdot 10^{23}$. Cette constante, l'une des plus importantes de la chimie-physique, s'appelle *nombre d'Avogadro* en hommage au service immense que le grand chimiste italien a rendu à la science ; il a contribué dans une large mesure à donner un sens à la prémonition

de Lavoisier : "Peut-être un jour la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes."

* *

*

Dès le départ j'ai limité mon propos aux années 1700-1860, ce qui ne veut pas dire qu'après 1860 il n'y aura plus de grandes dates pour la chimie, bien au contraire ! A commencer par 1869 avec la classification périodique de Mendeleïev. Mais dès 1860 l'atome a partie gagnée ; il connaîtra encore des péripéties et des difficultés, mais rien ne peut plus l'arrêter dans sa marche.

NOTES

1. Il faut tordre le cou à une légende ; à part le mot lui-même, l'atome moderne n'a rien à voir avec l'atome de Démocrite.
2. Il s'agit uniquement des équivalents-poids du 19^{ème} siècle.
3. Pour la compréhension des élèves, certaines lois chimiques des 18^{ème} et 19^{ème} siècles ont été réécrites "à reculons" en se référant aux notions actuelles d'atome et de molécule. Or ces notions n'ont été dégagées clairement que vers 1860 au plus tôt. Il s'agit donc d'un véritable anachronisme qui complique encore le défi d'un "retour vers le passé" et de son expression historiquement correcte. Tel est notamment le cas de la

loi d'Avogadro. Pour fixer les idées, disons que dès 1860 les partisans de la théorie atomique admettaient que :

- l'atome représente la plus petite quantité d'un corps simple pouvant exister en combinaison ;
 - la molécule est la plus petite quantité d'un corps simple ou composé pouvant exister à l'état libre.
4. De Marie la Juive qui, par ses écrits, perpétua au Moyen Age la tradition alchimique d'Alexandrie.
 5. Il aura sa revanche au 19^{ème} siècle...
 6. On connaît l'enseignement de Rouelle par les notes prises par Diderot.
 7. Il nous en est resté l'expression : "des espèces sonnantes et trébuchantes".
 8. L'oxygène, en tant qu'air déphlogistiqué, avait été découvert en 1774 par Priestley.
 9. Compte tenu de l'oxygène consommé.
 10. Arrêté en 1793 sur ordre de la Convention, Antoine Laurent de Lavoisier mourra guillotiné le 8 mai 1794 comme ci-devant fermier général. La chute de Robespierre, qui mit fin à la Terreur, l'aurait sans doute sauvé, mais elle n'eut lieu qu'en juillet 1794. Lagrange dira : « Il ne leur a fallu qu'un moment pour faire tomber cette tête et cent années, peut-être, ne suffiront pas pour en reproduire une semblable ». L'astronome Joseph Lalande s'est montré encore plus sévère : « Un homme aussi rare, aussi extraordinaire que Lavoisier aurait dû être respecté par les hommes les moins instruits et les plus méchants ; il fallait que le pouvoir fût tombé entre les mains d'une bête féroce. »
 11. Berthollet a conçu cette idée originale de la combinaison chimique lors de l'expédition de Bonaparte en Egypte (1798), en observant un lac salé dont les bords étaient encroûtés de soude (en fait du carbonate de sodium).

12. Cette hypothèse sera reformulée par Ampère en 1814.
13. En fait, moyennant une règle de trois, il suffit de mesurer les densités par rapport à l'air. Notons au passage qu'il n'est pas aberrant, a priori, de supposer les gaz mono-atomiques, puisque c'est effectivement le cas des gaz rares.
14. Certains ont même affirmé que le blanchiment des toiles par le chlore et l'eau de javel avait permis au peuple de manger plus de viande en libérant d'importantes surfaces de prairies jusque là réservées à cet usage.
15. Théorie exacte, aujourd'hui reconnue et utilisée.
16. Du point de vue pédagogique (mais non historique) l'enseignement moderne de la chimie a donc parfaitement raison d'obliger, avant d'aborder la question "Comment se transforme la matière ?", de répondre à celle-ci : "Qu'est ce que la matière ?"
17. Kékulé est célèbre auprès de tous les chimistes grâce à sa formule du benzène.
18. Cannizzaro qui a joué un rôle essentiel dans l'avènement de la chimie moderne n'est plus guère connu que par la réaction qui porte son nom. Elle permet, à partir d'un aldéhyde dépourvu d'hydrogène en alpha de la fonction, de préparer un mélange d'alcool et d'acide correspondants.
19. Inutile de présenter la notation proposée par Cannizzaro, c'est la nôtre à un détail près : il met les nombres d'atomes en exposant et non en indice.
20. En ce qui concerne la France, je n'ai pas pu retrouver la date exacte de cette révolution culturelle. Je sais seulement par un ouvrage de Lugol (1902) qu'elle est antérieure à 1893.
21. Jean Perrin en 1908. Pour les non-matheux : $6,02 \cdot 10^{23}$ signifie 602 suivi de 21 zéros.