

## LES TRIBULATIONS DE L'ATOME AU PAYS DE LA CHIMIE

Bernadette Bensaude-Vincent

*En étudiant quantitativement les réactions chimiques, ce qu'on commence à faire à la fin du XVIIIe siècle et qui se poursuit tout au long du XIXe siècle, on découvre que les combinaisons de certains éléments se font par unités discrètes. Certains, les atomistes, en tirent l'hypothèse que cette discontinuité doit exister matériellement, bref que la matière doit être constituée d'atomes. L'introduction de cette notion d'origine philosophique, alors invérifiable par l'expérience, provoque une très longue controverse. Le monde de la chimie européenne se divise en clans antagonistes et la vérité scientifique devient enjeu de pouvoir.*

Forgée jadis sur les rivages de la Grèce antique et chargée depuis de relents d'athéisme et de matérialisme l'idée d'atome - à savoir que les corps de la Nature résultent de la combinaison d'unités matérielles élémentaires dures, solides et insécables - revint à l'actualité dans les brumes de Manchester, en pleine Révolution Industrielle.

L'histoire qui suit, celle de cette renaissance, controversée, dans la chimie moderne, tient en cinq actes et onze tableaux.

---

## Acte 1 : où l'on découvre de nouvelles lois

### Tableau I : En Allemagne.

À la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, deux chimistes allemands, Richter et Wenzel, cherchant à lier chimie et mathématiques, découvrent que les combinaisons chimiques des corps qui forment les sels, un acide et une base, se font selon des proportions déterminées : telle quantité d'une base donnée s'unit toujours à une telle quantité d'un acide. Et en 1792, Richter, dans un ouvrage intitulé Stoechiométrie - ainsi s'appelle alors la chimie quantitative - énonce une première loi de proportions.

### Tableau 2 : En France

Au début du siècle, le chimiste Joseph Louis Proust conclut d'une série d'expériences sur divers composés métalliques sels ou oxydes d'étain, d'antimoine, de fer etc., publiées de 1800 à 1806 dans le Journal de Physique, que ces composés renferment des proportions définies de leurs constituants. Il en tire une loi, dite des proportions définies, et généralise la notion d'équivalent : dans toute réaction chimique, la combinaison d'un élément avec un autre élément se réalise selon des quantités données.

Cette loi aussitôt contestée par Berthollet qui, expériences à l'appui, soutient que ces proportions sont l'exception et non la règle.

### Tableau 3 : En Angleterre

Presque simultanément, un professeur de physique de Manchester, John Dalton (voir note 1) (1766 - 1844), développe des idées qui vont étayer la loi des proportions définies. Après avoir sillonné l'Angleterre pour procéder à d'innombrables analyses de l'air (voir note 2), Dalton énonce la loi des proportions multiples, qui complète et renforce la loi de Proust. Cette loi dit que la combinaison d'un même corps avec un autre peut donner deux composés différents, mais toujours multiples entiers de la quantité de base. Allant plus loin que Proust, Dalton pense que l'explication la plus simple de ces deux lois est de supposer que les combinaisons chimiques se font atome par atome. Sans l'hypothèse atomique, souligne-t-il, ces lois demeurent mystérieuses comme celle de Kepler sans celles de Newton.

Partant de là, Dalton se représente un corps composé comme un groupement d'atomes, chacun de poids différent mais fixe. Il illustre sa conception au moyen de symboles qui figurent ces atomes et expriment la composition des corps. L'idée d'atome s'impose ainsi comme le prolongement direct de lois expérimentales : tout repose sur une donnée quantitative tirée de l'expérience, le poids d'une substance qui entre en combinaison avec une autre. Faute de pouvoir évidemment connaître le poids réel d'un atome, il est néanmoins possible de déterminer son poids par rapport à un autre, son poids relatif, d'après la proportion dans laquelle ils se combinent. Dalton choisit ainsi l'hydrogène comme unité de référence conventionnelle. Sur la base  $H = 1$ , il publie en 1808 un système de poids atomiques qui attribue 5 à l'azote, 5 au carbone et 7 à l'oxygène car un atome d'oxygène est supposé s'unir à un atome d'hydrogène pour former l'eau, de poids total 8. Pouvoir ainsi caractériser les éléments, anciens ou nouveaux par une donnée numérique fixe, par une sorte de matricule qui permet de les repérer et de les identifier, voilà un atout décisif pour les chimistes.

---

## Acte 2 : où l'on s'enflamme puis s'oppose

### Tableau 4 : À Paris et en Italie

À peine le système de Dalton est-il publié que le chimiste français Gay-Lussac (1778 - 1850) lui apporte une confirmation inespérée. Aux rapports pondéraux fixes et multiples dans les précipités insolubles répondent des rapports fixes dans les volumes de gaz. En d'autres termes, dans un mélange, ces derniers sont entre eux dans des rapports simples.

Enfin en 1811, le physicien italien, Amedeo Avogadro, opère la jonction entre Dalton et Gay-Lussac en énonçant une loi sur les densités gazeuses. Des volumes égaux de gaz, pris à la même température et à la même pression, contiennent le même nombre de molécules ; loi évidemment hypothétique puisqu'on ne peut alors mesurer la quantité de molécules (voir note 3).

### Tableau 5 : Dans les laboratoires des universités

On va voir qu'en dépit de sa simplicité, de sa fécondité et de ses solides appuis, l'hypothèse atomique est bien loin d'être acceptée.

Sitôt connu le système de poids atomiques, on commence par l'utiliser pour caractériser les nouveaux corps simples. En ce début du XIXe siècle, l'électrolyse permet d'en isoler des dizaines. Cependant le succès de l'hypothèse atomique se retourne bientôt contre elle. Certes, les poids atomiques sont utiles et expérimentalement démontrés, mais pourquoi s'embarrasser de la notion d'atome, au passé métaphysique compromettant? En fait, se convainc-on, le poids atomique de Dalton ne désigne rien d'autre que la proportion pondérale en laquelle un élément se combine avec une quantité fixe d'un autre. On pourrait donc se contenter de l'appeler poids proportionnel ou équivalent.

Voilà ce que suggère le chimiste anglais Wollaston, tout d'abord fervent disciple de Dalton, puis critique impénitent de celui-ci. Fondant école, Wollaston devient le chef de file des équivalentistes, les opposants à l'atomiste. Et pour faire bon poids, bonne mesure, une nouvelle unité de référence est retenue pour fonder le système de poids équivalents. Wollaston attribue 100 à l'oxygène.

---

## Acte 3 : où l'atomisme fait son chemin

### Préambule

Ainsi née, la querelle entre les tenants des deux thèses va s'aviver. Les équivalentistes pensent que la chimie doit être une science positive, expérimentale, pure de toute hypothèse sur la structure de la matière. Les atomistes moins timorés, sont prêts à parler d'atomes même si, par ce terme, ils ne désignent que l'unité minimale d'un élément qui entre en combinaison.

À vrai dire, cette controverse n'est-elle pas qu'une simple question de mots ? En cette première moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle, nul ne s'intéresse à la façon dont est constitué la matière et l'on constate en tout cas que, quel que soit son enjeu, le débat ne freine pas les progrès de la chimie. Les précautions oratoires des équivalentistes ne changent rien dans la pratique ou presque et une opération arithmétique élémentaire suffit pour passer d'un système à l'autre.

### Tableau 6 : Pendant ce temps, en Suède

Quelle que soit l'unité choisie, l'important, aux yeux de tous, est de parvenir à la précision maximale dans la détermination des valeurs numériques. En maître de cet art fait autorité en Europe : Jacob Berzelius (1779 - 1849) de Stockholm. Expérimentateur remarquable, il a isolé par électrolyse, une foule de corps simples nouveaux (voir note 4). Ayant aussi très vite saisi l'importance de l'hypothèse de Dalton et sans s'occuper des byzantines querelles qui animent les autres chimistes européens, il s'emploie à déterminer avec minutie les poids atomiques. Dès 1818, il publie une table de ceux-ci pour 42 éléments, puis une seconde en 1826 et enfin une troisième dans son célèbre traité "Des Proportions Chimiques". Ce traité sera traduit en français en 1835 et répandu dans tous les laboratoires et universités.

Reste qu'en dépit de l'autorité et du prestige de Berzelius, la controverse ne va pas s'éteindre, mais se transformer en bataille de chiffres.

### Tableau 7 : À Paris et à Berlin

La mesure des poids atomiques va s'enrichir de nouveaux travaux remarquables, ceux de deux chimistes français, Dulong et Petit et ceux d'un cristallographe allemand Mitscherlich.

La loi sur les chaleurs spécifiques de Dulong et Petit est énoncée en 1819. Ses auteurs ont mesuré les capacités calorifiques de 13 corps simples : c'est la quantité de calories nécessaire pour élever un gramme de chacun d'eux de un degré. Disposant ainsi d'une caractéristique numérique supplémentaire pour chacun des éléments étudiés, ils les ont ensuite rapprochés des poids atomiques de Dalton et calculé les rapports qui existent entre les capacités des atomes de diverse nature. De là ils concluent : les atomes de tous les corps simples ont exactement la même capacité pour la chaleur. Bien quelle ne permette pas d'établir directement le poids atomique des substances, cette loi est très précieuse pour le vérifier ou le déterminer avec une meilleure précision.

Côté allemand, Mitscherlich présente en 1819 à l'Académie de Berlin, un Premier mémoire sur l'identité de la forme cristalline chez plusieurs substances différentes, et sur le rapport de cette forme avec le nombre des atomes élémentaires dans les cristaux. Un second suivra présenté à l'Académie de Stockholm en 1821. Mitscherlich crée le mot d'isomorphisme pour désigner la propriété des corps qui cristallisent de la même manière et peuvent se remplacer dans un même cristal sans en modifier

---

vraiment la forme. Les corps isomorphes ont une composition chimique analogue et contiennent en général le même nombre d'atomes ou équivalents. Dès lors on dispose d'un outil supplémentaire pour déterminer le poids atomique, dont l'un des avantages est que, n'étant pas issu de la chimie, il est indépendant de la querelle.

---

## Acte 4 : où l'on s'enferme en son système puis censure

### Préambule

Dans les années 1830, les chimistes disposent ainsi de plusieurs lois pour déterminer à partir de l'expérience le poids atomique des éléments connus. Laquelle choisir?

La loi d'Avogadro-Ampère, la plus connue aujourd'hui, n'est pas la préférée d'alors. Les chimistes lui reprochent d'être un peu conjecturale, en désaccord avec l'expérience dans un grand nombre de cas, enfin et surtout, d'introduire d'inutiles complications. Car pour rester en accord avec l'expérience, Avogadro a été obligé d'introduire une hypothèse délicate. Bien qu'il ait adopté l'unité de Dalton ( $H = 1$ ), Avogadro obtient des résultats fort différents. Si le poids des atomes est proportionnel à la densité du gaz, un litre d'oxygène pesant 16 fois plus qu'un litre d'hydrogène, le poids atomique de l'oxygène sera égal à 16, et non à 7 comme dans le système de Dalton. Le problème est que la densité gazeuse de la vapeur d'eau déterminée d'après l'expérience donne raison à Dalton. Il faut donc supposer en plus que les molécules qui entrent en combinaison se cassent en deux molécules de même nature (nos atomes d'aujourd'hui) et que les unités de volume qui sont en nombre égal ne sont pas des particules ultimes, atomes au sens daltonien. Il s'agit du nombre de molécules intégrantes (actuelles molécules) qu'Avogadro distingue des molécules élémentaires (actuels atomes). Ampère, lui, distingue les molécules (actuels atomes) et les particules (actuelles molécules).

À nos yeux, cette distinction constitue un progrès spectaculaire. Mais vers 1830, elle introduit une confusion de vocabulaire et ne s'impose pas. Les chimistes qui boudent déjà l'atome daltonien, ne sont pas près d'accepter une hypothèse de plus. Qui plus est, ambitieuse, ignorante de la sagesse expérimentale et superflue. La loi d'Avogadro-Ampère tombe ainsi en disgrâce pendant presque un demi-siècle, entraînant avec elle celle de Gay-Lussac et l'atome daltonien qui lui servait de base.

### Tableau 8 : À Paris

En 1836 au Collège de France, Jean-Baptiste Dumas, qui s'impose de plus en plus comme le maître de la chimie française, proclame donc dans ses Leçons de Philosophie Chimique : Si j'en étais maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience; et jamais en chimie, nous ne devons aller plus loin que l'expérience. Commencent ainsi les beaux jours de l'équivalentisme.

En 1840, rejetant les poids atomiques, la majorité des chimistes français adoptent le système de poids équivalents mis au point par Gmelin sur la base exclusive des rapports pondéraux de combinaison sans faire intervenir les rapports volumétriques. Quand des corps se combinent en proportions multiples, on choisit la formule la plus simple et la plus élégante. C'est ainsi qu'on retourne à la formule HO pour l'eau alors que certains chimistes avaient déjà admis  $H_2O$ . Mais le pire est qu'il y a plusieurs équivalents et qu'on choisit de manière arbitraire tantôt l'équivalent de combinaison, tantôt celui de substitution.

Au milieu du siècle, triomphe donc à Paris un système bâtard de valeurs plus ou moins fantaisistes, un désordre et les inconvénients d'une pluralité de notations atomiques qu'acceptent les équivalentistes, d'autant plus volontiers qu'ils y voient le gage authentique d'une science positive, descriptive et qui refuse le dogmatisme.

---

Même s'ils dénoncent cet arbitraire et cette confusion, les atomistes ont aussi à balayer devant leur porte. Certains calculent les poids atomiques d'après une loi, d'autres d'après une autre. Ceux qui, comme Charles Gerhardt, le pionnier de la chimie organique, choisissent la loi D'Avogadro, sont conduits à doubler un grand nombre de poids équivalents comme celui du carbone ( $C = 12$  au lieu de 6) ou de l'oxygène ( $O = 16$  au lieu de 8). En 1858 le même Gerhardt aggrave la rupture entre les deux camps en doublant également les poids atomiques d'une douzaine de métaux. Plus aucun accord n'est alors possible entre les deux camps et chacun s'enferme dans son système.

### **Tableau 9 : Un congrès à Karlsruhe**

Face à cette situation, si nuisible à la communication et aux progrès des connaissances, certains, sous la présidence du chimiste allemand Kekulé, décident de réunir les chimistes en un congrès mondial. Il s'agira d'y discuter des avantages et des inconvénients de chaque système et de définir les termes d'un accord sur des chiffres et des définitions précises. Ce Congrès international, le premier en chimie, se tient en 1860 à Karlsruhe. 140 spécialistes se sont déplacés, venus de tous pays, de la Russie à l'autre rive de l'Atlantique.

Pendant plusieurs jours on écoute avec respect les vedettes consacrées dont Dumas qui regrette que la table des poids atomiques de Berzelius ne soit plus un guide infaillible.

Intervient également avec un habile à-propos, un jeune chimiste italien, Cannizzaro, qui de façon passionnée et convaincante, presse l'assistance de se prononcer sur la distinction entre atome et molécule et prêche en faveur d'un système de poids atomiques fondés sur la loi D'Avogadro et les travaux de Gerhardt, récemment revus et corrigés par le français Wurtz. Néanmoins, au terme des débats, aucune unanimité ne se fait et chacun repart sans avoir voté, mais ébranlé par le plaidoyer de Cannizzaro.

Tournant pourtant décisif que ce Congrès ! C'est que, dans la salle, est assis un chimiste russe, Dimitri Mendeleev, qui, dans peu de temps, et grâce à ce qu'il entend, particulièrement sur la distinction entre atome et molécule, va établir la classification périodique des éléments, celle qui sera définitive et fera triompher l'atomisme.

### **Tableau 10: À Paris**

Grand ténor de la chimie française, Marcelin Berthelot n'a pas jugé utile de prendre la malle-poste pour Karlsruhe. Équivalentiste convaincu, Berthelot va défendre avec rigueur cette théorie jusqu'à la fin de sa vie. Or, professeur à la Sorbonne et au Collège de France, mais aussi Inspecteur de l'enseignement supérieur puis Ministre de l'instruction Publique sous la Troisième République, c'est peu dire qu'il a du pouvoir. Résultat: l'atomisme est censuré de l'enseignement français jusqu'à la mort du maître en 1907.

---

## Acte 5: où l'on conclut

### Tableau 11 et final : dans une salle de concours de l'agrégation.

Au début de notre siècle, quelque cent ans donc après Dalton, l'atome est encore interdit de citer dans la chimie française. Selon cette logique, les étudiants qui se présentent à l'agrégation sont obligés de rédiger leur copie en notation équivalentiste, alors même que les physiciens ont déjà découvert certains des constituants fondamentaux de l'atome avec les électrons et la radioactivité. Plus ridicule encore, ce conservatisme subsiste après la publication en 1913 d'un ouvrage de Jean Perrin intitulé *Les atomes* qui, soulignant la convergence des valeurs du nombre d'Avogadro  $N_A$ , déterminé par diverses méthodes, chimiques, cinétiques et thermodynamique, établit qu'elle serait pur miracle sans l'existence réelle des atomes et des molécules.

---

## Épilogue

Ainsi pendant tout le XIX<sup>e</sup> siècle, les chimistes, qui ont malgré tout inventé la chimie moderne et les multiples industries qui en dérivent aujourd'hui, auront déterminé des poids atomiques sans croire, à la réalité du groupement des atomes en molécules.

Étrange histoire, en vérité ! C'est au seuil du XX<sup>e</sup> siècle, au moment précis où l'atome se révèle divisible, complexe, où il cesse d'être insécable, que sa réalité est enfin admise.

## NOTES

(1) Surtout connu du grand public pour avoir étudié le défaut de la vision dont il était atteint, le daltonisme, ce professeur de physique de Manchester a bien pour autre titre de gloire d'avoir posé l'hypothèse atomique.

(2) Disposant de caisses pneumatiques et de gazomètres on savait déjà à cette époque recueillir les gaz et séparer les constituants.

(3) Sans connaître le mémoire d'Avogadro, le physicien français Ampère émettra en 1814 une hypothèse semblable dans une lettre adressée à M. le Comte Berthollet. C'est la raison pour laquelle la Loi d'Avogadro est souvent appelée d'Avogadro-Ampère.

(4) C'est encore Berzélius qui a introduit les symboles qui désignent les éléments dans les formules chimiques modernes : il a eu l'idée de substituer aux symboles graphiques des alchimistes d'antan ou aux récents symboles de Dalton, des initiales, empruntées au nom latin des éléments quand le nom change suivant les langues (ex : Au pour Or)