

# Éléments chimiques

## Émergence des concepts dans les développements de la pensée humaine et de la recherche scientifique

Michel TREUIL

Laboratoire de Géochimie Comparée et Systématique,  
Université Pierre et Marie Curie et Institut de Physique du Globe de Paris,  
4 place Jussieu, 75252 PARIS cedex 05  
Groupe des Sciences de la Terre, Laboratoire Pierre Süe, CEA-CNRS, Bâtiment 637,  
CE Saclay, 91191 GIF-sur-YVETTE cedex.

### 1. INTRODUCTION

### 2. ÉMERGENCE DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE ET PRÉHISTOIRE DES CONCEPTS

- 2.1 Tentatives d'explication du monde ; substances, croyances et philosophies.  
Approches substantialistes et atomistes
- 2.2 Premières conceptions atomistes de la matière
- 2.3 Premières conceptions substantialistes du monde
- 2.4 Développement et succès des conceptions substantialistes, émergence de la chimie

### 3. FONDEMENTS DE LA CHIMIE MODERNE ÉTABLISSEMENTS DES LOIS DES COMBINAISONS CHIMIQUES ET APPROCHES DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS

- 3.1 Loi de conservation de la masse et nouvelle approche des éléments chimiques
- 3.2 Lois massiques des combinaisons chimiques
- 3.3 Lois volumétriques pour les gaz
- 3.4 Nouvelles identifications d'éléments et premières déterminations des « poids atomiques »
- 3.5 On « compte » les molécules et on « voit » les éléments
- 3.6 Approche des mécanismes réactionnels et essor de la chimie organique

#### **4. LE CONCEPT D'ÉLÉMENT ENFIN ÉTABLI**

- 4.1 «Poids atomiques» et établissement de l'évolution périodique des propriétés des éléments chimiques
- 4.2 Prolongement des débats entre atomistes et substantialistes modernes
- 4.3 Importance de l'œuvre de Mendéléev.  
Substances et éléments chimiques

#### **5. STRUCTURE DE L'ATOME : LA SCIENCE CHANGE DE PARADIGME, L'ATOME N'EST PAS LE GRAIN DE MATIÈRE INVISIBLE QUE L'ON ATTENDAIT**

- 5.1 Les éléments sont constitués d'atomes
- 5.2 L'atome n'est pas insécable.  
La découverte de ses constituants
- 5.3 Énergie, matière et rayonnement.  
Théorie des quanta et dualité onde-corpuscule
- 5.4 Du corpuscule matériel à l'atome ondulatoire
- 5.5 L'opposition entre atomistes et substantialistes  
trouve de nouveaux prolongements

#### **6. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES ET PÉRIODICITÉ DES PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES, LIAISON CHIMIQUE**

- 6.1 Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes
- 6.2 Atomes polyélectroniques.  
Périodicité des propriétés des éléments chimiques
- 6.3 Les combinaisons chimiques expliquées :  
la liaison chimique
- 6.4 De l'atome à la physique des particules élémentaires

#### **7. CONCLUSION : RÉALITÉ, VÉRITÉ ET MOUVEMENT**

#### **BIBLIOGRAPHIE**

# Éléments chimiques

## Émergence des concepts dans les développements de la pensée humaine et de la recherche scientifique

Michel TREUIL

### I. INTRODUCTION

Le célèbre et très fondamental tableau de Mendéléév qui fournit la liste et le classement des différents éléments chimiques fut présenté par son auteur en 1869. Il y a un peu plus d'un siècle, c'est tout juste hier, mais c'est une étape importante d'une période exceptionnelle au cours de laquelle seront apportés les fondements majeurs de nos connaissances scientifiques actuelles. Pour parvenir, sur des bases scientifiques, au **concept d'élément chimique**, un autre siècle avait été nécessaire. Dans un pli remis à l'Académie Royale des Sciences puis, en 1775, par communication à l'Académie des Sciences, Lavoisier, réputé être le fondateur de la chimie moderne, rejetait, sur des bases factuelles, la théorie du phlogistique et ouvrait la voie de l'expérimentation rigoureuse et méthodique. En moins d'un siècle après Mendéléév, sera établie la structure intime de la matière et une représentation scientifique globale de l'univers et de son évolution pourra être proposée.

Il n'y a pas de limites aux progrès de la connaissance mais, comme pour tout développement, il n'y a pas non plus de croissance linéaire continue qui puisse nous permettre de quantifier l'importance relative des travaux actuels et à venir. De plus, l'Histoire n'est qu'une reconstitution des événements passés qui additionne et combine des histoires dont les enseignements majeurs résident dans les efforts de compréhension que cette reconstitution nous impose. C'est aussi la vertu de l'Histoire des Sciences dont nous ne retiendrons que quelques éléments aptes à faciliter la compréhension des concepts essentiels qui fondent une science encore très nouvelle, la **Géochimie**.

Si nous nous projetions au tout début de la vie de l'univers, nous ne percevrions pas d'éléments chimiques et nous ne parlerions que des particules, des rayonnements et plus globalement de l'énergie. À l'échelle de l'univers actuel, l'importance relative de ces éléments est très déséquilibrée en faveur de l'hydrogène et, à un degré bien moindre, de l'hélium. Notre système solaire dans son ensemble n'échappe pas à cette règle puisque son unique étoile, le Soleil, contient 99,9 % de sa masse et que cette dernière, à 70 %, est composée d'hydrogène et à 27 % d'hélium. Ces abondances élémentaires se rééquilibrent enfin en faveur des éléments plus lourds dans les planètes terrestres et notamment notre planète Terre.

Ainsi, se résume très brièvement une évolution générale de l'univers qui, au cours de son expansion et de son refroidissement, tend à se figer sous la forme des rayonnements émis et des éléments synthétisés par les générations successives d'étoiles. Objet de la Géochimie, la composition chimique et isotopique de la planète Terre et des autres constituants du système solaire intègre les empreintes superposées d'une longue histoire de l'univers qui débute au moment du Big Bang et se poursuit aujourd'hui avec l'intervention significative de l'homme. C'est donc toute cette « HISTOIRE NATURELLE DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES » qu'il convient aujourd'hui de décoder en s'appuyant sur la connaissance des propriétés des édifices atomiques et nucléaires qui les constituent.

Pour nous aider à comprendre nous retracerons donc brièvement une histoire de L'Histoire des Sciences qui situe l'émergence et le développement du concept d'élément chimique, concept fondamental de la géochimie. Le tableau de la classification périodique qui intègre et synthétise l'évolution des connaissances correspondantes est le repère fondamental. Ainsi, peuvent être situés l'évolution des concepts et des connaissances qui, avant Mendéléev, établirent les lois des combinaisons chimiques et le concept d'élément, puis, les travaux qui suivirent et conduisirent à la conception atomique moderne de la matière avec la mise en évidence de la structure des atomes, ceux, enfin, qui, à partir de 1930, aboutiront à la connaissance des édifices nucléaires.

## **2. ÉMERGENCE DE LA PENSÉE SCIENTIFIQUE ET PRÉHISTOIRE DES CONCEPTS**

### **2.1 Tentatives d'explication du monde ; substances, croyances et philosophies Approches substantialistes et atomistes**

Pendant très longtemps les notions d'atome et d'élément ont cheminé d'une manière plus ou moins confuse dans les esprits, sans pour autant totalement se confondre, jusqu'à l'émergence de la chimie comme science moderne qui fournira les bases indispensables à leur élaboration.

Depuis la plus haute Antiquité, croyances, réflexions philosophiques, préoccupations matérialistes et exercices de simple logique, vont contribuer, en s'opposant souvent violemment, à l'émergence de ces notions dans l'esprit des hommes.

Plus de deux millénaires avant notre ère, les Égyptiens savaient extraire un certain nombre de colorants d'origine végétale ou minérale, mais aussi l'or et l'argent, manipulant ainsi sans le savoir des éléments chimiques. Grecs et Romains exploitaient des mines de ces métaux nobles mais aussi de cuivre et de fer. Ils développaient un artisanat et une industrie remarquables notamment avec la fabrication des verres et des poteries. Des procédés élaborés et encore actuels ont su répondre aux sollicitations de l'art et de l'économie antiques. Ainsi, les parfumeurs mycéniens utilisaient à l'époque

de la guerre de Troie (1250 avant J.-C.) des procédés de macération et d'extraction à chaud et à froid des huiles essentielles. Au début de notre ère, une dizaine d'éléments chimiques étaient concrètement « connus » (Ag, Au, Pb, S, Cu, Sn, Fe, Hg, C, Sb).

Prolongeant ce qui transparaît tout au long de la Préhistoire, les nécessités de survie, les pressions que l'on qualifierait aujourd'hui de socio-économiques, ont poussé l'homme à utiliser les ressources naturelles, à développer son inventivité et, en même temps, son imagination, sa sensibilité, sa réflexion. Aussi nous observerons que l'émergence des notions d'**élément** et d'**atome** s'effectue suivant deux voies presque parallèles qui ne se rejoindront qu'au début du XX<sup>e</sup> siècle. La recherche des « **substances primordiales** » ou des « **principes** » s'inscrivait dans des spéculations très philosophiques mais répondait aussi à des préoccupations très matérialistes. Une première voie développera longtemps des pratiques empiriques et des raisonnements simplistes, passant par l'alchimie jusqu'à l'émergence d'une approche expérimentale rigoureuse. La seconde, émergeant des croyances, se détachera de l'expérience sensible pour recourir à la spéculation pure et à la philosophie jusqu'à l'émergence tardive des théories scientifiques les plus élaborées. La première voie devait logiquement conduire au concept d'**élément(s)**, « substance primordiale » ou « substances premières » à partir de laquelle ou desquelles il est possible d'élaborer toutes les autres substances observables et utiles à l'homme. La seconde voie spéculait dès l'origine sur le « principe » ou les « principes » à partir desquels sont constitués non seulement l'univers observable mais aussi le tout, y compris l'impalpable comme l'esprit humain ou l'infiniment grand et l'infiniment petit. Le concept d'**atome**, ou par définition d'entité insécable et opposable au vide, résultait de cette seconde voie.

Comment l'homme a-t-il réagi aux contraintes de son environnement pour accéder, à travers un long apprentissage, à la volonté consciente d'agir et de comprendre ? Question complexe et essentielle que L'Histoire des Sciences n'aborde qu'au moment de l'aboutissement. On retrouve néanmoins les empreintes de l'éveil des consciences dans ce désir universel d'échapper à la complexité et au vertige du mouvement par l'identification d'une origine et des causes premières.

Comment et pourquoi, l'homme a-t-il dépassé les croyances qui lui fixaient un cadre immuable d'explications du monde ? L'histoire des concepts d'élément et d'atome fait apparaître les traces de ce long arrachement.

Près de deux millénaires avant notre ère, **Abraham**, en quête de la cause première, fournissait aux Hébreux l'explication par un dieu unique créateur et moteur de l'univers. On doit remonter aux VIII<sup>e</sup> et VI<sup>e</sup> siècle avant J.-C., sur les bords de la mer Egée, en Asie Mineure, pour retrouver trace de la première école de pensée de la Grèce antique, l'**école de Milet**. Les débats philosophiques de l'époque intègrent la recherche d'une « substance primordiale » qui préexiste à tout et à partir de laquelle peut être obtenu le tout. Cette recherche se fonde sur une attitude pragmatique qui consiste à s'inspirer de l'univers matériel et sensible. Pour **Thalès**, cette substance primordiale est l'eau. L'air et le feu en sont les simples exhalaisons, la terre en est le dépôt. Néanmoins, Dieu demeure l'intellect qui façonne toute chose, mais à partir de l'eau qui préexiste. Plus tardivement, **Anaximène** retient au contraire l'air,

baptisé d'apéiron, soit air indéterminé ou illimité. Mais Anaximène professe que l'air est Dieu. Un effort d'abstraction plus grand sera effectué par **Anaximandre**, élève de Thalès et prédécesseur d'Anaximène, qui retient comme principe primitif un invisible simple : l'apéiron (matière infinie, éternelle et immuable). Sous l'effet d'un mouvement éternel cet apéiron donne toutes les autres substances essentielles à savoir l'eau, l'air, le feu, la terre.

Avec Anaximandre l'« arkhé » visible est remplacé par un « arkhé » invisible et les dieux naissent et meurent comme les hommes en constituant des mondes innombrables. La position d'Anaximandre marque donc un double arrachement, des dieux et du sensible, pour tendre vers une abstraction encore plus grande dans sa recherche du « principe ».

Nous voyons donc apparaître très vite cette double tendance signalée plus haut, l'une qui tend à trouver dans la matière sensible la substance primordiale, l'autre qui, au contraire, recherche une entité abstraite, l'« arkhé » constituant invisible et éternel de tout. Nous qualifierons de **substantialistes** et d'**atomistes** ces deux approches qui ne se rejoindront qu'au moment de la cristallisation finale de la science moderne. Pour évoluer, la première aura le recours de la « manipulation de la matière », se livrant à des pratiques empiriques parfois occultes jusqu'à l'affirmation de l'expérimentation scientifique rigoureuse. La seconde ne pourra pendant très longtemps que recourir à la philosophie, à la pensée abstraite et à la confrontation des idées et des croyances jusqu'aux développements des outils d'observation puissants, des lois physiques rigoureuses et du formalisme mathématique support de modélisations complexes. Nous pouvons sans doute trouver là l'explication des différences d'évolution, progression lente et tâtonnante des substantialistes, démarche surgissante et discontinue des atomistes marquée par une interruption quasi totale de plus de deux mille ans.

## 2.2 Premières conceptions atomistes de la matière

Plus simples à suivre sont l'émergence et l'évolution des idées concernant la structure **atomique de la matière**.

À la suite d'Anaximandre cité plus haut, **Pythagore** propose que le nombre soit l'essence des choses. Pouvait-on attendre moins de lui ! Ces nombres s'identifient à l'espace par les figures qu'ils représentent : 1 est un point, 2 une droite, 3 une surface, 4 un volume. Une relation s'établirait alors entre les substances essentielles et les nombres : terre = cube ; feu = tétraèdre ; air = octaèdre, eau = icosaèdre, auxquelles s'ajouterait le vide composé d'éther = dodécaèdre. Telle est la première ébauche d'un atomisme arithmétique.

Mais c'est avec **Leucippe** et **Démocrite** (V<sup>e</sup> et IV<sup>e</sup> siècle avant J.-C.) que s'affirme la première conception atomiste du monde. Si le père de la théorie est Leucippe, on ne conserve d'écrits substantiels que de Démocrite. Elle est résumée par **Simplicius** : « Leucippe et Démocrite soutiennent que les mondes, en nombre illimité et résidant dans le vide illimité, sont formés à partir d'un nombre illimité

d'atomes». Pour Leucippe et Démocrite il y a donc deux principes : le vide et les atomes. Ces atomes se différencient entre eux par trois caractéristiques géométriques, la forme, l'arrangement et la position. Deux autres propriétés seront ajoutées ensuite, la grandeur et la pesanteur. Cette dernière propriété ayant peut-être été ajoutée par **Épicure**... Ces atomes, dotés d'un mouvement continu et éternel déterminé d'une manière aléatoire par leurs chocs mutuels, peuvent «s'agglutiner selon la congruence des formes, des grandeurs, des positions et des arrangements et demeurer ensemble pour achever de la sorte la génération des composés» (**Simplicius**). Dans leurs associations, les atomes ne perdent par leur identité. Ces atomes sont insécables, éternels et engendrent directement tous les composés, soit au hasard de leurs rencontres, soit par nécessité ou selon les desseins d'une sagesse suprême. Citons **Diogène Laërce** : «Voici maintenant la doctrine de Démocrite. Les principes de toutes choses sont les atomes et le vide, et tout le reste n'existe que par convention. Les mondes sont illimités et sujets à génération et à corruption. Rien ne saurait être engendré à partir du non-être et rien ne saurait, en se corrompant, retourner au non-être. Les atomes sont illimités en grandeur et en nombre et animés d'un mouvement tourbillonnaire dans l'Univers, ce qui a pour effet d'engendrer tous les composés : feu, eau, air et terre, qui sont justement des compositions de certains atomes, eux-mêmes exempts de pâtir de l'altération du fait de leur solidité. Le Soleil et la Lune sont composés de telles particules lisses et rondes, tout comme l'âme, qui est identique à l'intellect».

Cela conduit aussi Démocrite à faire la distinction entre propriétés primaires (qui existent) et secondaires (qui n'existent que par convention). Citons **Sextus Empiricus** : «Démocrite, quant à lui, abolit les phénomènes qui concernent les sens et pense qu'aucun problème n'apparaît conformément à la vérité, mais seulement conformément à l'opinion, ce qu'il y a de vrai dans les substances consistant dans la réalité des formes et du vide : convention que le doux, dit-il en effet, convention que l'amer, convention que le chaud, convention que le froid, convention que la couleur ; et en réalité : les atomes et le vide.»

Comment aller plus loin dans cet effort d'abstraction ? Et que reste-t-il comme possibilités aux tentatives de perception sensible et observationnelle du monde ?

Un siècle après Démocrite, **Épicure** achève en quelque sorte la conception atomiste du monde en ajoutant aux caractéristiques géométriques des atomes celle de la **pesanteur** comme cause essentielle du mouvement des atomes. Mais cette caractéristique qui aurait pour conséquence de faire se mouvoir tous les atomes dans le même sens ne permettrait pas les agglomérations et la formation des mondes. Aussi Épicure introduisit le concept de **clinamen** ou déviation des atomes, responsable du déclenchement des chaos des atomes et de la destruction de l'uniformité des mondes par combinaisons variées. Le clinamen est conçu comme une propriété intrinsèque des atomes qui, s'ajoutant à la pesanteur, provoque le hasard des mouvements et l'infinité des agglomérations possibles.

Comme pour Démocrite, l'âme est composée d'atomes, petits, lisses, ronds et très mobiles qui, grâce au clinamen, confèrent à l'esprit sa liberté par rapport à la pression



des **simulacres**, c'est-à-dire aux apparences des choses. **Lucrèce** accompagne **Épicure** dans sa théorie et écrit notamment : « Il faut donc reconnaître aussi dans les principes de la matière une force motrice différente de la pesanteur et du choc, de laquelle naît la liberté, sans quoi tu admettrais un effet sans cause. La pesanteur empêche à la vérité que tous les mouvements ne soient l'effet d'une force étrangère ; mais si l'âme n'est pas déterminée dans toutes ses actions par une nécessité intérieure, si elle n'est pas une substance purement passive, c'est l'effet d'une légère déclinaison des atomes dans des temps et des espaces indéterminés. »

Notons combien cette conception atomiste très affirmée se heurte déjà aux difficultés d'identification des forces responsables des combinaisons des atomes et de l'émergence de l'espèce humaine capable d'échapper aux lois du hasard de ces combinaisons. Difficultés qui limiteront sans cesse le développement de la théorie.

L'existence des liaisons entre atomes ainsi que la diversité d'états physiques des substances formées conduisaient à imaginer une diversité de propriétés des atomes que **Lucrèce** décrivait ainsi : « Les corps durs et compacts doivent avoir des atomes plus recourbés, plus intimement liés et entrelacés comme des rameaux... les liquides formés d'un corps fluide ne peuvent être composés que des parties lisses et sphériques... la fumée, les nuages et la flamme... pénètrent les rochers, leurs éléments ne doivent pas être recourbés et embarrassés : il faut qu'ils aient une figure moyenne, armée de pointes plutôt que de crochets ».

Donc, pour **Épicure**, seuls les atomes sont éternels et de la diversité de leurs caractéristiques découle l'infinité des mondes. Mais, au hasard des combinaisons qu'imagine **Démocrite**, **Épicure** ajoute une « physique » résolument mécaniste liée à la pesanteur et au clinamen mais dépourvue de toute finalité. Par cette inclinaison des atomes s'expliquent l'âme et la liberté d'appréciation des hommes, mais libérant l'homme, **Épicure** dégage aussi Dieu de ses responsabilités : « **Épicure** affirme que Dieu est éternel et immortel et qu'il ne prévoit rien, qu'il n'existe, en un mot ni providence, ni destin, mais que toutes les choses arrivent d'elles-mêmes. Il place son lieu de séjour dans les espaces qu'il appelle intermondes... il y jouit, dans un repos parfait, de la félicité suprême, étant libre de soucis et n'en causant pas à autrui... Si Dieu voulait écouter les vœux des hommes, il y a longtemps que tous auraient péri, étant donné qu'ils demandent sans cesse beaucoup de choses qui sont nuisibles à leurs semblables » (**Hippolyte de Rome** 170-235).

Cela constitue sans doute la base de toute la philosophie d'**Épicure** prônant un « plaisir monacal » c'est-à-dire la sagesse : « La sagesse est le principe et le plus grand bien. Elle est même plus précieuse que la philosophie. » (**Diogène Laërce**).

Ce souci de compréhension des mondes fait donc émerger une pré-science située entre religion et philosophie, et au cœur de laquelle s'affirme une conception atomiste et mécaniste des propriétés et des transformations de toute matière.

L'arrachement aux débats religieux et philosophiques attendra plusieurs siècles sans grande évolution de la théorie. **Aristote**, et à un degré moindre **Platon**, sont à rattacher aux « substantialistes ». On ne relève guère de progrès des conceptions atomistes jusqu'à l'avènement de l'atomisme scientifique aux **XIX<sup>e</sup>** et **XX<sup>e</sup>** siècles.



Le développement de la théorie atomique n'est pas l'apanage des penseurs grecs. On retrouve dans L'Histoire les fondements d'un « atomisme indien », d'un « atomisme arabe » ou d'un « atomisme chrétien », mais qui témoignent plus de l'évolution de la pensée que de celle de la science. Aussi, en dépit de tout leur intérêt, une présentation de ces conceptions nous éloignerait trop de notre but sans éclairer d'une manière significative l'évolution des concepts. Citons cependant la célèbre phrase très poétique du philosophe indien **Vasubandhu** (-400, -300) : « L'atome, la syllabe, l'instant, c'est la limite de la matière, de la pensée et du temps ».

Il faudra attendre pendant deux millénaires la Renaissance et le siècle des lumières pour que resurgisse la théorie atomique à l'initiative des grands scientifiques astronomes de l'époque, tels que **Gassendi** (1592-1655), **Galilée** (1564-1642), **Newton** (1642-1727). Sans doute leur champ d'observation les inspire en fournissant l'image d'un ballet de particules dans un vide illimité. Reprenant la théorie de Démocrite, ils admettent le vide et la structure atomique ultime de la matière. Mais, plus influencés par la religion, ils abandonnent l'idée des atomes éternels dont ils attribuent la création et l'inspiration des agencements à Dieu créateur d'un seul monde.

Rejetant la théorie des quatre substances primordiales, **Gassendi** affirme clairement que seuls les atomes sont les vrais « principes » sur lesquels est bâti le monde. Mais l'apport particulièrement novateur de Gassendi est le **concept de molécule** : « À partir des atomes sont d'abord formées certaines molécules différentes entre elles, qui sont les semences des choses différentes : et ensuite chacune des choses est tissée et constituée de telle sorte qu'elles ne sont ni ne peuvent être constituées d'autres (semences) ».

C'est donc la première fois que sont distingués les deux concepts d'atomes et de molécules. C'est à cette même époque, que la théorie substantialiste débouchera sur le concept d'élément chimique.

**Galilée** ajoute une autre dimension, celle de la mathématisation du monde : « Tout ce qui est dans le monde est soumis à sa forme géométrique ; tous les mouvements sont soumis à des lois mathématiques, non seulement les mouvements réguliers et les formes régulières qui, peut-être, ne se trouvent pas du tout dans la nature, mais aussi les formes irrégulières elles-mêmes. La forme irrégulière est aussi géométrique qu'une forme régulière ; elle est aussi précise que celle-ci ; elle est seulement plus compliquée. » Cette évolution nette vers l'abstraction et l'affirmation « d'une méthode qui utilise le langage mathématique pour formuler ses questions à la nature et pour interpréter les réponses de celle-ci » préfigure les méthodes modernes d'appréhension de la structure de la matière.

Le créateur de la théorie de la gravitation ajoutait à la théorie une réflexion sérieuse sur la nature des forces qui assurent les interactions et la cohésion entre atomes, sans pour autant que **Newton** assimile ces forces à celles de la gravitation. « Dans tous les cas, la marche de la Nature est donc très simple et toujours conforme à elle-même : puisqu'elle produit tous les grands mouvements des corps célestes, par la gravitation ou l'attraction réciproque de ces corps ; et presque tous les petits mouvements des particules des corps, par d'autres forces attractives et répulsives, réciproques entre ces particules... Les petites particules des corps n'ont-elles pas certaines

puissances, vertus, ou forces par lesquelles elles agissent à distance... les unes sur les autres pour produire une grande partie des phénomènes de la nature ? Car il est bien connu que les corps agissent les uns sur les autres par les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité ;... Aussi n'est-il pas improbable qu'il y ait d'autres forces attractives en plus de celles-ci. Car la Nature est très conséquente et très conforme à elle-même. » Une démarche importante en direction de l'étude des interactions a été engagée.

### 2.3 Premières conceptions substantialistes du monde

La « théorie substantialiste » va cheminer parallèlement à la « théorie atomique » mais, plus matérialiste et poussée par l'esprit de conquête de l'homme, elle échappera plus progressivement aux jeux des croyances et des pensées philosophiques. Il convient néanmoins de souligner que cette distinction trop abrupte facilite la présentation mais ne doit pas occulter les conceptions mixtes attribuant une structure atomique aux substances dites primordiales. À la suite de l'école de Milet, c'est **Empédocle d'Agrigente** (V<sup>e</sup> siècle avant J.-C.) qui donne à la théorie des substances primordiales un développement qui s'imposera pendant de nombreux siècles. Empédocle propose l'existence de 4 substances primordiales d'importance équivalente : le **feu**, l'**air**, l'**eau**, la **terre**. Ces substances sont créées et éternelles et sont les « racines » de tout. Le changement d'état s'obtient par **mélange** et **séparation** de ces substances sous l'influence de deux agents externes : l'**amour** et la **haine**, images primitives des forces attractives et répulsives. Il n'y a ni génération ni destruction mais seulement changement dans la composition des choses. Ces mélanges et séparations peuvent intervenir car ces substances primordiales sont constituées de particules insécables. Ces particules représentent donc les plus petites parties de chaque substance et qui en conservent les propriétés. Elles peuvent donc être assimilées aux molécules et non aux atomes. Cela revient à dire qu'à chaque substance primordiale correspond un type de molécules. Les quatre substances primordiales ou racines peuvent se combiner dans des proportions différentes et une proportion particulière, définie et fixe correspond à un corps. Par exemple, l'os est composé de deux parts d'eau et de terre pour quatre parts de feu. Cette conception préfigure la loi des proportions définies de Proust dont nous reparlerons plus tard.

La présence surnaturelle n'est pas pour autant écartée, puisqu'à chaque substance primordiale, Empédocle associe une divinité : Zeus = eau, Héra = terre, Aidoneus = air et Nestis = feu, et les âmes sont également divines. **Anaxagore de Clazomènes** ajouta à la théorie d'Empédocle l'idée d'un **intellect** : « Anaxagore déclare qu'au commencement les corps ignoraient tout mouvement et que c'est l'intellect divin qui les a ordonnés et a été l'agent de génération de toutes les choses. » Toutefois l'interprétation de l'intellect (nous) varie d'un auteur à l'autre et peut rejoindre le **Logos** d'Héraclite, substance subtile donnant un sens à l'organisation de la matière.

La théorie des quatre substances primordiales sera largement reprise tout au long de l'Histoire. **Platon** donne à ces substances une forme plus abstraite par une géométrisation précise (feu = tétraèdre, terre = cube, air = octaèdre, eau = isocaèdre).

Le dodécaèdre est laissé à Dieu pour «achever le dessin de l'Univers». Cette géométrisation répond à un souci d'esthétique du monde conférée par l'agencement harmonieux des figures élémentaires dans les substances primordiales. Aussi Platon n'admettait qu'un monde, et Dieu ne fait qu'ordonner ce monde coéternel avec lui. Il apportait ainsi la réponse à sa quête d'une cause première et d'un but final.

**Aristote** s'oppose à la théorie atomiste en rejetant l'idée de vide et de discontinuité de la matière. Il se rallie aux idées de son maître Empédocle mais retient pour l'essentiel les **qualités** attachées aux substances primordiales (chaud + sec = feu, chaud + humide = air, froid + sec = terre, froid + humide = eau). De plus, il ajoute une cinquième substance qu'il nomme «aïther» = éther, constitutive des corps célestes dont les «mouvements» sont différents de ceux des substances terrestres. Il y a donc une physique céleste différente de la physique terrestre, lesquelles sont orchestrées par un dieu architecte du monde et inspirateur de la perfection par l'amour qu'il suscite. Comme pour Empédocle, la division de la matière a des limites pratiques qui conduisent à des particules conservant les propriétés de la matière : «un corps naturel ne peut pas être divisé à l'infini, sinon il se convertit en un autre».

Très tôt et longtemps, cette théorie des 4 substances primordiales sera reprise dans différents domaines, notamment en médecine : les médecins les plus célèbres de l'Antiquité, **Hippocrate** (460-377 avant J.-C.) et **Gallien** (129-201) développeront et enseigneront la doctrine des « quatre humeurs ».

«L'Histoire naturelle» de **Pline l'Ancien** (62-114) imprégnera les esprits pendant de nombreux siècles de la théorie des quatre éléments.

Pendant plus de deux millénaires, ces deux lignées de théories préscientifiques ne reçurent que très peu d'apports novateurs et ne bénéficièrent d'aucune vérification sérieuse. La démarche scientifique se fonde sur des méthodes et des moyens d'investigation qui, pour se développer, impliquent une libre réflexion mais aussi de longs tâtonnements stimulés par les progrès socio-économiques et surtout le déclenchement de la réaction en chaîne des développements scientifiques et techniques eux-mêmes.

La théorie atomique était le fruit d'une capacité d'invention et d'abstraction très grande de l'esprit mais ne pouvait bénéficier d'aucun moyen de vérification autre que l'adhésion d'esprits libres de toutes contraintes, notamment philosophiques ou religieuses. Pure spéculation de l'esprit, elle n'était guère sollicitée par les pressions socio-économiques. À ce titre, la théorie substantialiste offrit, pendant très longtemps, de nombreux avantages comme base du développement d'une théorie scientifique. Elle s'écartait peu, tout d'abord, de la perception sensible directe du monde, des substances observables et palpables. Elle appréhendait mieux, ensuite, les besoins concrets des hommes et de leurs aspirations socio-économiques. Elle trouvait, ainsi, de nombreuses opportunités pour le développement d'observations et de manipulations. Ses tâtonnements furent donc plus constants et son évolution plus progressive en passant par l'alchimie et l'émergence de la démarche scientifique.

L'alchimie pose une question fondamentale nouvelle qui est celle du « principe » permettant le passage d'une substance à l'autre. Question peu abordée par les philosophes antiques qui s'en remettaient à Dieu, au hasard, ou à l'intellect. L'alchimie reconnaît donc à l'homme la possibilité de connaître et d'utiliser la **Pierre philosophale**,

« principe de base » capable de transformer les métaux en or, voire de conférer l'immortalité. L'alchimie marque donc une étape importante vers une démarche scientifique qui offre à l'homme non seulement la possibilité de contempler et de comprendre mais aussi la capacité d'agir sur les « transformations des mondes ». Rien de bien surprenant donc si, limitée d'un côté par des raisonnements et des manipulations rustiques et se heurtant de l'autre aux dogmes de l'époque, elle s'adonne à des pratiques plus ou moins occultes. « L'or est lourd, le plomb aussi, les deux métaux contiennent donc le même principe lourd », type de raisonnement qui devait conduire à l'identification de l'élixir philosophal ou panacée, mais, aussi à de nombreuses manipulations qui permirent la mise au point des procédés concrets de fabrication. Du VII<sup>e</sup> au XIII<sup>e</sup> siècle, l'alchimie fut prospère dans le monde arabe dont l'autorité majeure fut **Djabir Ibn Hajjan** ou **Geber** (780-840) dont les ouvrages comportent de nombreux procédés de purification de métaux, de préparations d'huiles végétales, ainsi que les appellations de nombreux produits (alcali, sel ammoniac (NH<sub>4</sub>Cl), vitriol, orpiment,...). L'œuvre maîtresse d'**Avicenne**, **Ibn Sina** (980-1036) « Canon de la médecine » a dominé la science médicale européenne pendant le Moyen Âge.

En Occident, l'alchimie fut prospère à l'époque de la scolastique (X<sup>e</sup> au XIV<sup>e</sup> siècle), les Européens ayant connu la science arabe à l'époque des croisades. Quelques ouvrages célèbres comme celui du moine **Théophile** (X<sup>e</sup> siècle) ou celui d'un inconnu (Tombe des philosophes), ou d'**Albert le Grand** (1193-1280) (*De mineralibus*), attestent de ces développements. En Angleterre, **Roger Bacon** (1220-1292), surnommé le docteur miracle, passe pour être le premier préparateur de la poudre à canon et il fit un premier pas vers l'explication du phénomène de combustion en considérant que « l'air était l'aliment du feu ». Sous l'expression « les clefs de l'art », il dressa la liste des techniques alchimiques de l'époque et s'illustra dans d'autres domaines scientifiques notamment en optique.

En France, **St Thomas d'Aquin** (1225-1274) décrit dans un « traité sur l'essence des minéraux » la fabrication des pierres précieuses telles que saphir, topaze... et exprime l'idée que la transmutation intervient dans la nature qui se charge de l'opération. Avec l'invention de l'imprimerie (1450) se produit une accélération du développement scientifique marqué, notamment, par le passage progressif de l'alchimie à la chimie. C'est alors que se développe l'**iatrochimie** qui considère que les phénomènes physiologiques et pathologiques sont dus à des réactions chimiques. **Paracelse** (1493-1541) retient, comme Empédocle et Aristote les quatre substances primordiales (terre, feu, air, eau) mais ajoute trois « éléments principes » à savoir le soufre, le mercure, le sel, à partir desquels peuvent s'opérer les transmutations et la fabrication des substances du règne animal, végétal et minéral, et dont toute disproportion serait cause de maladie. « Mercurius » est le principe du lourd, du liquide et du volatil. « Sulphur » est le principe de la combustion et de la chaleur, le « sel » est le principe de la solubilité dans l'eau et de la résistance au feu. La maladie traduit un déséquilibre de ces principes et peut être guérie par administration d'agents chimiques appropriés (sels de métaux lourds, esprit de vin (mélange alcool-acide sulfurique),...). **Libavius** (1550-1616) étudia les propriétés médicinales de nombreux composés comme l'acide camphorique, l'acide arsénieux, et la fameuse « liqueur fumante de Libavius » qui contient du chlorure d'étain.

À cette époque furent mises au point de nombreuses techniques chimiques de fabrication dans les domaines miniers, de la métallurgie, de la construction, de la distillation, de la pyrotechnie, dont **Agricola** (1494-1555) fut l'un des promoteurs en s'affirmant comme le principal artisan d'une chimie pratique. Fondateur de la minéralogie, il décrit avec précision dans *De re metallica libri XII* les méthodes de traitement des minerais, la préparation des métaux lourds, la séparation de l'or et l'argent... À côté du bismuth, il mentionne la découverte du zinc. **Bernard Palissy** (1499-1589) est un autre fondateur célèbre de la chimie technique. Il contribua au développement de la céramique par une technique d'émaillage de l'argile. Considéré comme le premier professeur de chimie en France, il dispensait son enseignement aux Tuileries sous la protection de Catherine de Médicis. Arrêté en 1589, il termina ses jours à la Bastille.

## 2.4 Développement et succès des conceptions substantialistes, émergence de la chimie

La révolution des idées qui intervint au XVI<sup>e</sup> siècle allait favoriser le passage rapide et définitif de l'alchimie à la chimie par l'affirmation de l'expérimentation aux dépens de la spéculation abstraite et des pratiques empiriques.

**Jean-Baptiste Van Helmont** (1577-1644) contesta la qualité de substances primordiales au feu et à la terre et ne retint que l'air et l'eau. Sa distinction entre substrat des choses (*materia*) et le ferment primitif (*causa efficiens*) le conduisit à l'utilisation de la balance et à l'identification des gaz qu'il distingua des « vapeurs ». Il montra, notamment, que l'on obtient le même gaz (gaz sylvestre = dioxyde de carbone) par action des acides sur les carbonates, par combustion du charbon ou par fermentation alcoolique.

**Robert Boyle** (1627-1691) fut l'un des plus grands noms de la science anglaise au XVII<sup>e</sup> siècle. Il assigna à la chimie un objet précis, sans autre but annexe, à savoir l'étude des substances, et une méthode qui est l'expérimentation. Il considère alors que seule l'analyse permet d'identifier les substances primordiales ou éléments chimiques, et il retient la définition révolutionnaire suivante : « **un élément est un corps indécomposable** ».

De la même manière, il distingua mélange et combinaison et se rendit compte que le nombre d'éléments était supérieur à 4. Fondateur de la Chimie analytique il eut recours à la balance et introduisit l'usage de nouveaux réactifs : nitrate d'argent pour identifier les chlorures, gaz ammoniac pour identifier le gaz chlorhydrique, sirop de violette virant au rouge en solution acide et au vert en solution basique d'où la distinction acide/base... Il utilisa la distillation fractionnée pour séparer « l'esprit de bois » = méthanol, du mélange avec l'acide acétique résultant de « l'action d'une pierre calcaire sur le jus pyroligneux obtenu par distillation du bois »...

Boyle apparaît donc comme le premier grand novateur de la lignée substantialiste. Véritable inventeur du concept d'élément chimique et partisan d'une théorie corpusculaire, il pressentait la notion de molécule aboutissement logique de la théorie substantialiste. N'oublions pas qu'il découvrit avec **Mariotte** (1620-1684) la loi de **Boyle-Mariotte** sur la compressibilité des gaz, en utilisant le fameux tube en U



inventé par **Torricelli** (1608-1647) qui mit au point en 1643 le premier baromètre. Il fut le premier, aussi, à opérer une transfusion sanguine sur les chiens. Son disciple **John Mayow** (1645-1679), utilisant la cloche à déplacement d'eau, put isoler de l'oxygène sans l'identifier complètement et qu'il appela « esprit vital » ou « nitre aérien » ou « esprit nitreux acide », « en chauffant, à l'aide d'un verre ardent, du nitre ( $\text{KNO}_3$ ) dans une cloche vide d'air, on observe un dégagement de quelque chose puisqu'après la réaction, le soufre peut, comme dans l'air, brûler dans l'atmosphère de la cloche. »

**Jean Rey** (1583-1645) publia en 1630 : « Essai sur la recherche de la cause par laquelle l'étain et le plomb augmentent de poids quand on les calcine ». Il émit l'idée que l'air était responsable de l'augmentation de poids et pressentait donc le processus d'oxydation. Mais il fut le véritable initiateur du « principe de conservation de la matière » attribué à Lavoisier. « La pesanteur est si étroitement jointe à la matière des éléments que se changeant de l'un en l'autre, ils gardent toujours le même poids ». Par contre, sa conception des éléments était en régression par rapport à celle de Boyle.

**Daniel Sennert** (1572-1637) et **Joachim Jungius** (1587-1657) développèrent une théorie corpusculaire dans laquelle les « atoma corpuscula » correspondent au dernier degré de division des corps physiques. En 1642-1643, Jungius définit les éléments chimiques au sens où l'entend la chimie moderne en attribuant les propriétés différentes des corps à une répartition spatiale différente des éléments. Il se rapproche donc d'une théorie atomique associant atome à élément, alors que la conception de Boyle hésitait encore entre atome et molécule.

Il serait fastidieux de présenter tous les travaux de l'époque qui débouchèrent sur le développement de l'industrie chimique, tant organique que minérale : préparation d'acides minéraux, de composés organiques, verres, céramiques, ..., dont **Jean Rudolphe Glauber** (1604-1670) fut le fondateur.

À la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, la lignée substantialiste était passée de l'alchimie à la chimie qui prenait une importance socio-économique croissante, dont les objets et les méthodes de base s'affirmaient et dont les concepts fondamentaux (éléments, molécules, atomes) bien qu'encore hésitants s'inspiraient d'une véritable démarche expérimentale.

Mais plus d'un siècle sera nécessaire pour passer de Boyle à Lavoisier et opérer le lancement de la chimie moderne. Un siècle au cours duquel l'oxydation des métaux d'une part, les besoins grandissants d'une industrie chimique naissante d'autre part, orientèrent fortement les travaux et l'émergence des concepts.

La théorie du **phlogistique** fut développée en Allemagne vers 1718 par **Ernst Stahl** (1660-1734) pour rendre compte des processus de combustion, de calcination des métaux et de respiration, ainsi que pour évaluer les affinités chimiques des oxydes métalliques et la force des acides. La « sublime théorie » identifiait le principe, à la fois substance et énergie, responsable de ces transformations et de cette affinité : le phlogistique, contenu dans toute substance combustible, se dégageait lors de la calcination et de la combustion, et inversement le résidu de ces transformations pouvait revenir au composé initial par apport de phlogistique. Le phlogistique intervenait également au cours de la respiration, de la fermentation ou de la putréfaction. Ainsi les propriétés de l'air étaient attribuées à la présence ou à l'absence de phlogistique et non à sa composition, conduisant **Priestley** (1733-1804) à faire une mauvaise interprétation de



ses expériences au cours desquelles il isola l'azote qu'il qualifia « d'air phlogistique » et l'oxygène qu'il qualifia « d'air déphlogistique ». Cette théorie avait cependant le mérite de promouvoir le concept d'affinité chimique qui servait de référence aux réactions et synthèses effectuées à cette époque. Ainsi **Guillaume François Rouelle** (1703-1770) précisa la notion de sel et proposa une classification des substances en « neutre », « acides », « basiques ». De nombreux procédés de préparations des métaux, de cristallisation et de purification des sels, de fabrication des composés d'intérêt économique, furent développés. De cette époque datent les implantations d'usines de porcelaine et de faïence en Allemagne, en Angleterre et en France. Le ciment fut inventé par **Parker** en 1796. Des industries métallurgiques – le coke remplaçant le bois dans les hauts-fourneaux – et textiles se développèrent. L'industrie chimique avec notamment celle de l'acide sulfurique et de la soude prit un essor considérable. La préparation de l'acide sulfurique effectuée à l'époque par oxydation du soufre en présence d'eau fut grandement améliorée par adjonction de nitrate de potassium, évaporation dans des chambres de plomb et injection en continu de vapeur d'eau dans les chambres. C'est suite à un concours ouvert par l'Académie Royale des Sciences en 1776 que **Nicolas Leblanc** (1753-1806) proposa un procédé de fabrication du carbonate de sodium par calcination du sulfate de sodium en présence de charbon et de carbonate de calcium. À partir du carbonate de sodium, on obtenait la soude par calcination et hydrolyse. Sous l'impulsion du duc d'Orléans qui apporta les financements, une première usine de fabrication de soude par le procédé Leblanc fut construite à St Denis en 1791, mais ce ne fut qu'après la mort tragique de Leblanc que les usines de fabrication de soude suivant son procédé se développèrent.

### **3. FONDEMENTS DE LA CHIMIE MODERNE ÉTABLISSEMENTS DES LOIS DES COMBINAISONS CHIMIQUES ET APPROCHES DES MÉCANISMES RÉACTIONNELS**

Les concepts et les lois que nous utilisons aujourd'hui vont être pratiquement établis au cours du XIX<sup>e</sup> siècle. Le but n'est pas ici d'en dresser l'inventaire. Nous nous limiterons à rappeler quelques jalons essentiels qui vont conduire à l'établissement de la structure atomique de la matière.

#### **3.1 Loi de conservation de la masse et nouvelle approche des éléments chimiques**

La chimie, très active, évoluait donc sans nouvel apport théorique décisif. Ce fut **Lavoisier** (1740-1794) qui, sur la base d'une démarche expérimentale rigoureuse, apporta les fondements irréversibles du développement de cette science.

À 21 ans, Antoine-Laurent Lavoisier recevait une médaille d'or de l'Académie Royale des Sciences pour son mémoire « sur la meilleure manière d'éclairer les rues d'une grande ville ». À 22 ans, il prépara deux mémoires « sur le gypse » présentés en

1766 à l'Académie des Sciences et dans lesquels il établit la composition du plâtre en chaux, acide sulfurique et eau. Il construisit avec le mathématicien **Laplace** un calorimètre à glace qui permit les déterminations des chaleurs spécifiques et les chaleurs latentes de fusion de nombreux composés. Mais son utilisation rationnelle de la balance lui permit de réfuter la théorie des alchimistes de transformation de l'eau en terre, ainsi que celle du phlogistique par l'étude quantitative de l'oxydation des métaux. Chauffant les métaux dans des enceintes remplies d'air, il montra que l'augmentation de poids du métal au cours de la calcination est égale à la diminution de celui de l'air contenu dans l'enceinte : il en conclut que le **principe oxygène**, air déphlogistiqué de Priestley, était responsable de l'oxydation des métaux.

En 1777, il publia les résultats de l'**analyse de l'air** par le mercure à chaud, il concluait que l'air est formé de deux fluides élastiques, l'un respirable (air vital et appelé bientôt **oxygène**) l'autre non respirable (mofette atmosphérique qui deviendra **azote**), et dans les proportions respectives de 27 % et 73 %. En même temps que **Cavendish** en 1783, il établit la composition de l'eau en oxygène et hydrogène qu'il confirma par décomposition de la vapeur d'eau passant sur de la limaille de fer chauffée au rouge.

Ainsi c'était l'oxygène, et non le phlogistique, qui était responsable de l'oxydation, et l'eau et l'air ne pouvaient plus être considérés comme les substances fondamentales puisque composés eux-mêmes de substances plus simples. Lavoisier proposa alors une nouvelle nomenclature chimique et, dans son *Traité élémentaire de chimie*, en 1789, il réaffirma, à la suite de Boyle et de Jungius, le **concept d'élément chimique** : « Nous attachons au nom d'éléments 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. » Tel était la conclusion scientifique des investigations des substantialistes qui rapidement allaient fournir les bases du renouveau de la théorie atomique.

La polémique entre équivalentistes et atomistes prit le relais de celle engagée entre pneumaticiens et phlogisticiens, mais le XIX<sup>e</sup> siècle sera marqué par un irrésistible développement scientifique, notamment de la chimie et de son impact économique considérable.

Par ses travaux, Lavoisier avait définitivement introduit le **concept d'élément chimique** et établi le **principe de conservation de la matière** (conservation de la masse) qui furent à la base des développements de la chimie moderne. Il fut guillotiné le 8 mai 1794.

### 3.2 Lois massiques des combinaisons chimiques

Dès 1801, **Proust** (1754-1826) énonce la **loi des proportions définies** : « Les proportions selon lesquelles deux éléments s'unissent pour former une combinaison chimique définie sont dans des rapports pondéraux invariables. » La conception de « composé défini » ou « stoechiométrique » s'opposait à celle de **Berthollet** (1748-1822) de composés « non stoechiométriques » ou « berthollides ». Berthollet prétendait que la composition du produit final dépendait de la masse des produits initiaux utilisés pour la réaction. À ce titre il fut l'un des premiers contributeurs à l'établissement de la loi d'action de masse.

Ainsi, dans l'oxyde de titane,  $\text{TiO}_2$ , la quantité d'oxygène qui se combine à 47,9 g de titane peut varier de 24 g à 32 g. Nous écrivons aujourd'hui  $\text{TiO}_{(2+x)}$ ,  $x$  variant de 0 à 0,5.

**Dalton** (1766-1844) prit position en faveur de Proust et énonça en 1804 la **loi des proportions multiples** : « Lorsque deux éléments donnent plusieurs composés, les diverses masses de l'un qui se combinent à la même masse de l'autre sont entre elles dans des rapports simples comme des nombres entiers ». Ainsi les quantités respectives d'oxygène qui peuvent se combiner à la même masse de chlore pour donner des oxydes de chlore sont entre elles dans les rapports 1.4.7. Si 1 correspond à la quantité d'oxygène dans  $\text{Cl}_2\text{O}$  (oxyde de dichlore), on a 4 fois plus d'oxygène dans  $\text{ClO}_2$  (dioxyde de chlore), et 7 fois plus dans  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  (heptoxyde de dichlore). Par opposition aux « bertholides » on donna le nom de « daltonides » aux composés définis.

C'est **J.-B. Richter** (1762-1807) qui introduisit le terme « stoechiométrie » du grec « stoicheion = élément » et qui énonça la **loi des nombres proportionnels**. « Si  $a$  et  $b$  sont les masses des éléments  $A$  et  $B$  qui se combinent à  $c$  la masse d'un élément  $C$  pour donner un composé défini ( $A, B, C$ ), les combinaisons de  $A$  et  $B$  pour donner des composés définis ( $A, B$ ) mettront en jeu des masses  $xa$  de  $A$  et  $yb$  de  $B$  telles que  $x$  et  $y$  sont des nombres entiers ».

Pour interpréter ces lois quantitatives, **Dalton émit en 1808 la première hypothèse atomique fondée sur des données expérimentales**. Il rend compte de ces lois en admettant que la matière est composée d'atomes indivisibles dans les réactions chimiques. Mais Dalton entretient une confusion entre atomes, éléments et molécules, en admettant des atomes simples ou composés pour décrire les corps simples et composés. Confusion reproduite par **Berzélius** qui parle d'atomes élémentaires (atomes simples d'un même élément) atomes composés du premier ordre (atomes composés d'un même élément) et atomes composés organiques (atomes composés de plusieurs éléments différents associés).

### 3.3 Lois volumétriques pour les gaz

La découverte en 1800 de la première pile électrique par **Volta** (1745-1827) est le point de départ du développement de l'électromagnétisme et de l'électrochimie. Les premières électrolyses de l'eau furent effectuées par **Nicholson** (1735-1815) et **Carlisle** (1768-1840) qui mirent en évidence les dégagements d'hydrogène et d'oxygène, base d'une nouvelle technique d'analyse de l'eau.

**Gay-Lussac** (1778-1850) réalisa la synthèse eudiométrique de l'eau et constata que deux volumes d'hydrogène se combinent à un volume d'oxygène pour donner deux volumes de vapeur d'eau. Il en déduisit en 1809 la **loi volumétrique** suivante : « Lorsque deux gaz se combinent, il existe un rapport simple entre leurs volumes mesurés dans les mêmes conditions de température et de pression. Lorsque deux gaz se combinent et que la combinaison résultante est également gazeuse, il existe un rapport simple entre son volume et celui des gaz composants ».

Cette loi indique à la fois que les gaz, au cours de leurs interactions, se comportent de manière équivalente et se combinent dans des proportions bien définies.

Le comportement des gaz se traduit aussi par les relations de **Mariotte** et **Gay-Lussac** :

$$\begin{aligned} P_t &= P_o (1 + \beta t) \\ V_t &= V_o (1 + \alpha t) \end{aligned}$$

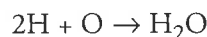
où  $\alpha$  et  $\beta$  sont les coefficients de dilatation et de compressibilité du gaz et  $t$  la température, ainsi que par la relation établie à la même époque par **Boyle** et **Mariotte** :

$$P \cdot V = Cte$$

Pour rendre compte de ces propriétés, **Avogadro** (1776-1850) en 1811 et **Ampère** (1775-1836) en 1814 é mirent une hypothèse devenue depuis une règle : « **tous les gaz considérés dans les mêmes conditions de température et de pression renferment à volumes égaux, le même nombre de molécules** ».

Cette règle dite d'**Avogadro-Ampère** faisait pour la première fois la distinction claire entre atomes et molécules (atomes composés de Dalton).

Son importance est considérable puisqu'elle permit la détermination des masses atomiques et des masses moléculaires. Cette hypothèse d'Avogadro et Ampère, expliquant les relations linéaires de compressibilité et de dilatation par l'existence de la même quantité de vides donc de molécules pour tous les gaz placés dans les mêmes conditions de  $P$ ,  $T$ ,  $V$ , fut fortement combattue pendant près de 50 ans à cause de la confusion persistant dans les esprits des concepts d'atomes et de molécules. Elle introduisait, en effet, la notion d'atomicité, c'est-à-dire le nombre d'atomes contenus dans une molécule. Ainsi, pour rendre compte de la synthèse de l'eau mettant en jeu deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène Gay-Lussac proposait d'écrire :



Une telle écriture implique que, pour deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène, on obtienne un volume d'eau. Or l'expérience montre que pour deux volumes d'hydrogène et un volume d'oxygène au départ, on obtient deux volumes d'eau, ce qui oblige à écrire le schéma de la réaction sous la forme :

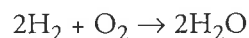


Schéma proposé pour la première fois par **Gaudin** en 1831.

Ainsi étaient distingués des atomes et éléments hydrogène et oxygène les **molécules** d'hydrogène et d'oxygène qui sont diatomiques.

### 3.4 Nouvelles identifications d'éléments et premières déterminations des « poids atomiques »

La formulation des schémas des réactions fit ressentir le besoin d'exprimer sous une forme simple les combinaisons des éléments à l'aide de symboles. **Berzélius** (1779-1849) préconisa le premier l'utilisation de lettres pour représenter les éléments, en affectant à chaque symbole une masse particulière appelé « nombre proportionnel ».

En 1818, il proposa une première table des « poids atomiques » qui fut remaniée en 1826 puis en 1833 par utilisation de références différentes, par exemple en adoptant successivement la base oxygène = 100, puis la base hydrogène = 1.

Ce travail de détermination des « poids atomiques », effectué par Berzélius, fut favorisé par la loi de **Dulong** (1785-1838) et **Petit** (1791-1820) et celle de **Mitscherlich** (1794-1863).

La loi de **Dulong** et **Petit** énonce que le produit du « poids atomique » par la chaleur spécifique de nombreux éléments pris à l'état solide est égal à 6,4 (calories)  $M_A \cdot C_p \approx 6,4$ . En mesurant  $C_p$ , on en déduit  $M_A$ . Mitscherlich introduit la notion d'isomorphisme, c'est-à-dire la propriété de composés ayant même structure cristalline. Il énonce que « des corps isomorphes ont des formules chimiques analogues ». Ainsi le phosphate de sodium et l'arséniate de sodium sont isomorphes. Connaissant la formule chimique du phosphate de sodium  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , on en déduit celle de l'arséniate de sodium :  $\text{Na}_2\text{HAsO}_4$ . Si on mesure la masse molaire de ce composé, la connaissance de sa formule chimique permet d'en déduire la masse atomique de l'arsenic (75) en supposant connues celles de Na, H, O, P.

Après la découverte de la pile électrique par Volta, un nouveau domaine scientifique faisait rapidement l'objet de fructueuses investigations. Les expériences d'électrolyse de l'eau et de sels fondus évoquées plus haut allaient conduire **Michael Faraday** (1791-1867) à publier en 1833 une **théorie et les lois quantitatives de l'électrolyse** : « Les masses de substances décomposées par électrolyse comme celles des produits libérés aux électrodes sont proportionnelles à la quantité d'électricité qui traverse l'électrolyte. Une même quantité d'électricité libère aux électrodes des masses de produits qui, pour des substances différentes, sont entre elles, à un facteur proportionnel près, comme les nombres proportionnels des produits formés ». On libère ainsi aux électrodes des masses proportionnelles aux masses de H, Cl, Ag, Cu/2,  $\text{SO}_4/2$ ,...

Faraday explique ces lois quantitatives en supposant que le transport de l'électricité s'effectue par l'intermédiaire de molécules dissoutes, électrisées, qu'il nomme des **ions**. Outre les nombreuses applications industrielles de l'électrochimie, ces lois de l'électrolyse allaient être à la base de la découverte de nouveaux éléments et de l'affirmation des concepts d'atomes, de molécules, d'ions. Ainsi, **Berzélius**, toujours lui, isola le calcium, le baryum, le strontium, le tantale, le vanadium, le zirconium, et découvrit le sélénium et le silicium. Il classa les éléments suivant une échelle électrochimique qui partait du potassium très électropositif, passant par l'hydrogène neutre et allant jusqu'à l'oxygène le plus électronégatif connu à l'époque. S'intéressant à la minéralogie, il proposa une classification des minéraux basée sur leur composition chimique qui s'affirmait à côté de celle de **Haüy** reposant sur les systèmes cristallins. Il introduisit les concepts d'isomérisie, d'allotropie, de catalyse, et conçut de nombreux ustensiles de laboratoire toujours utilisés de nos jours. Il ne fut pas le seul à isoler et découvrir de nouveaux éléments en utilisant l'électrochimie, 24 nouveaux éléments furent découverts de 1800 à 1849, dont, Os, In, Te, Pd, Br, V, Nb, Ru, Yb, Ce, Li, Cd,...



### 3.5 On « compte » les molécules et on « voit » les éléments

Le début de cette perception directe des molécules et des atomes est le fruit du développement de la **théorie cinétique des gaz** et de la **spectroscopie d'émission**.

**D. Bernouilli** (1700-1782) introduisait le concept de **gaz parfait** comme « un ensemble de molécules sans interactions appréciables entre elles et animées d'une perpétuelle agitation dont l'énergie peut s'exprimer par la formule  $P \cdot V = 2/3K$ ,  $K$  étant la somme des énergies de translation des molécules du gaz. »

En 1858, **Clausius**, supposant les molécules sphériques, déduisit des lois de Boyle-Mariotte et Gay-Lussac la distance moyenne que parcourt une molécule entre deux chocs.

En 1865, **Loschmidt** calcula le diamètre d'une molécule gazeuse et parvint à une dimension de l'ordre de  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . Il en déduisit le nombre de molécules dans un volume donné confirmant l'hypothèse d'Avogadro. Le créateur de la théorie cinétique des gaz fut **L. Boltzmann** (1844-1906) qui introduisit le concept de probabilité des états macroscopiques d'un gaz et parvint à l'expression de l'entropie.

À côté de ces conceptions et déterminations moléculaires des gaz, les progrès de l'optique furent utilisés par **Bunsen** (1811-1899) et **Kirchhoff** (1824-1887) pour mettre au point l'**analyse spectrale** et ouvrir les voies de l'**astrochimie**. L'excitation des atomes par la chaleur, permet d'observer ce que nous appelons aujourd'hui leur spectre d'émission. Bunsen et Kirchhoff appliquèrent la technique à l'analyse des raies du spectre solaire et découvrirent le césium et le rubidium. Ajoutées aux techniques électrochimiques évoquées plus haut, les techniques spectroscopiques contribuèrent fortement à la découverte de 23 éléments supplémentaires entre 1850 et 1899.

Ces résultats ne firent pas taire la polémique entre atomistes et équivalentistes. L'équivalent d'un corps était défini comme le poids de ce corps qui s'unit à un oxygène pour former le « premier oxyde », c'est-à-dire le moins oxygéné. Les proportions des combinaisons étaient fondées sur ce principe et les équivalentistes écrivaient la molécule d'eau HO ; ils soulignaient le mérite de leur théorie par le fait qu'elle ne reposait sur aucune spéculation sur la structure des éléments.

### 3.6 Approche des mécanismes réactionnels et essor de la chimie organique

En 1856, deux découvertes un peu fortuites et presque simultanées allaient avoir un retentissement considérable : la synthèse de l'urée par **Wöhler**, le dépôt d'un brevet pour couvrir la préparation d'un colorant artificiel appelé « mauvéine » par **Perkin**.

Effectuant des expériences sur l'acide cyanique, **Wöhler** (1800-1882) auteur de nombreux travaux sur les métaux, les minéraux et les météorites, mit en évidence, par hasard, la synthèse de l'urée ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ). La synthèse d'un tel composé formé dans des organismes vivants, éliminait l'hypothèse de la « **force vitale** » pour rendre compte



de la fabrication de composés organiques. Wöhler poursuivit des travaux sur la quinine et les alcaloïdes et fut considéré comme le fondateur de la chimie organique.

Cherchant à synthétiser la quinine, **Perkin** (1838-1907), obtint un colorant dont l'intensité était supérieure à celle des colorants naturels. À 17 ans, son mérite fut de prendre l'initiative d'une tentative d'exploitation économique de sa découverte. Déposant une demande de brevet en août 1856, il réussit, après de nombreuses difficultés, à fabriquer industriellement le pourpre d'aniline, point de départ d'une industrie florissante des colorants à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Ces succès engagèrent des investigations sur les mécanismes réactionnels liés à la structure des composés. Ce fut le départ de la **chimie structurale** et d'un approfondissement de la notion de **liaison chimique**.

En 1812, Berzélius avait suggéré que les combinaisons chimiques résultaient d'une attraction électrique. Cette idée ne devait recevoir vérification qu'un siècle plus tard.

En 1850 fut introduite la notion de **valence** qui désignait une force d'interaction interatomique dont la direction était appelée **affinité**. Le terme « valence » fut en fait précisé en 1868 par **Wichelhaus**, la valence d'un élément étant alors définie par le nombre d'hydrogènes auquel il peut s'associer. Pour donner le méthane, le carbone s'associe à quatre hydrogènes, sa valence est donc 4. Pour donner le gaz ammoniac, l'azote s'associe à trois hydrogènes, sa valence est donc 3.

Cette notion découlait elle-même de l'identification de groupements au sein des molécules organiques qui leurs conféraient des analogies de propriétés. Des groupements tels que H-H, H-NH<sub>2</sub>, H-OH, appelés « **types** » par **Gerhardt** (1816-1856) étaient considérés comme des noyaux servant de base à des substitutions sans perturber l'édifice moléculaire.

« Dans l'acide acétique, on peut substituer trois chlores aux trois hydrogènes du radical CH<sub>3</sub> et obtenir ainsi l'acide trichloracétique » écrivait **Laurent** (1807-1853) fondateur avec Gerhardt, de la **théorie des substitutions** et de la **théorie des types**, complétées par Gerhardt par la notion de **série homologue**, qui présentèrent un grand intérêt pratique pour guider les synthèses organiques.

**A. Kékulé** (1829-1896) le premier, proposa l'écriture des formules développées des corps organiques. À la suite de **Kolbe**, il affecta au carbone un caractère tétravalent et **A. Couper** proposa d'utiliser les traits de valence pour les formules. Pour respecter cette valence 4 du carbone, furent avancées les notions de doubles, de triples liaisons, de structures cycliques, etc.

À la suite des travaux de **Mitscherlich** et de **Pasteur** sur l'acide tartrique et les tartrates dont ils mirent en évidence le pouvoir rotatoire, les dissymétries dans la structure interne des molécules que cela impliquait ne pouvaient s'expliquer à partir des formules bidimensionnelles. **J.-A. Le Bel** (1847-1930), **J.H. van't Hoff** (1852-1911) rendirent compte en 1874 de cette isométrie optique en faisant l'hypothèse que les quatre valences du carbone étaient orientées vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier dont le carbone occupait le centre. La dissymétrie de structure s'explique alors lorsque le carbone est lié à quatre atomes ou groupements d'atomes différents. Les structures qui diffèrent par la position géométrique de ces atomes ou groupements d'atomes furent appelées **constitutions stéréochimiques** par **V. Meyer** (1848-1897)

en 1888. **Werner** (1866-1919) étendra en 1893 ces notions de stéréochimie aux composés minéraux avec la présentation de **la théorie de coordination**.

Cet essor de la chimie structurale et les progrès des concepts de la liaison chimique servirent fortement l'extraordinaire développement de la chimie organique et de ses applications industrielles, dans tous les domaines, au cours de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle.

Cependant, le concept d'atome n'était d'aucun secours pour rendre compte des modalités de la liaison chimique et de la notion de valence. Comment expliquer en effet la polyvalence d'un élément comme l'azote (tri ou pentavalent) si les atomes de cet élément ont pour seules caractéristiques d'être insécables et tous identiques. Les crochets et autres spécificités imaginées par les philosophes grecs étaient de ce point de vue plus efficaces.

Aussi, les oppositions entre atomistes et substantialistes n'étaient pas encore closes. Elles devaient s'amortir et progressivement s'éteindre après la mise en évidence des propriétés des éléments chimiques et de leurs régularités.

## 4. LE CONCEPT D'ÉLÉMENT ENFIN ÉTABLI

### 4.1 « Poids atomiques » et établissement de l'évolution périodique des propriétés des éléments chimiques

En 1860, se tint à **Karlsruhe**, le premier congrès international des chimistes avec l'objectif de clarifier les concepts et la nomenclature. Un succès indéniable de ce congrès fut la distinction définitive entre atomes et molécules ; **S. Cannizzaro** (1816-1910) réaffirma l'importance de la loi d'Avogadro-Ampère pour la détermination des poids atomiques. Rejetant une terminologie trop complexe, il centra le débat sur la dualité atomes-molécules. Il énonce : « **Les différentes quantités d'un et même élément entrant dans la constitution des différentes molécules sont des multiples complets d'une et même quantité, qui se manifeste toujours indivisible et qui, avec quelques justifications, devrait être appelée atome.** » Définition présentée par **Roscoe** en 1887 sous la forme : « **La molécule est un groupe d'atomes formant la plus petite unité d'une substance chimique, simple ou composée, qui peut être isolée ou qui peut exister seule : c'est la plus faible quantité d'une substance qui peut entrer en réaction ou être générée par elle ; l'atome est la plus petite unité d'un élément qui peut exister dans un corps composé en tant que masse indivisible chimique.** »

Sans éteindre pour autant les controverses, cette clarification marque sur des bases scientifiques le point de rencontre des longs cheminements respectifs des atomistes et substantialistes. Puisqu'on savait compter les molécules et les atomes, on savait aussi mesurer les masses atomiques, ces grandeurs furent les repères des gradients de propriétés des éléments.

Dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, des tentatives de classement des éléments connus avaient été effectuées. Ainsi, entre 1817 et 1829, **Dobereiner** groupa les éléments

en triades (Li, Na, K ; Ca, Sr, Ba ; ...). Dans chaque triade, le poids atomique de l'un des trois éléments est égal à la moyenne arithmétique des poids atomiques des deux autres.

En 1850 on connaissait une vingtaine de triades. En 1830, **J.-B. Dumas** classait les métalloïdes par « familles naturelles » (Cl, Br, I, – O, S, Se, ...) et **Thenard** classait les métaux en fonction de leur comportement vis à vis de l'air et de l'eau (métaux nobles (Au, Pt), métaux très oxydables, et deux groupes intermédiaires). **Béguyer de Chancourtois** (1819-1886), minéralogiste et géologue, observa le premier en 1862 une répétitivité des propriétés des éléments qui pouvaient être disposés sur une sorte d'hélice en fonction de leurs « poids atomiques » croissants.

**J.A. Newlands** (1838-1898) suggéra, par analogie aux octaves, que ce classement en fonction du poids atomique faisait apparaître des analogies de propriétés tous les sept éléments (si on attribue le n° 1 au lithium, on retrouve au n° 8 le sodium dont les propriétés sont proches de celles du lithium). L'idée de Newlands fut reprise par **Lothar-Meyer** (1830-1895) en caractérisant chaque élément par le rapport « poids atomique »/densité. La variation de ce rapport en fonction du poids atomique a une allure en dents de scie sur laquelle les éléments d'une même famille occupent le même segment de droite.

Enfin, dans un ouvrage publié en 1869 et intitulé *Essai d'un système des éléments basé sur le poids atomique*, le chimiste russe **Mendéléev** (1834-1907) proposa une classification encore plus audacieuse qui exprimait une **loi naturelle fondamentale** : « Les propriétés des corps simples, comme les formes et les propriétés des combinaisons, sont une fonction périodique de la grandeur du poids atomique ».

Un des tableaux qu'il proposa (figure 1) dispose les éléments verticalement, les éléments d'une même famille se situant sur une même ligne horizontale. Les 63 éléments connus sont répartis en 6 groupes, aucun élément de la famille des gaz rares n'était alors connu. La foi de Mendéléev dans cette loi naturelle l'amena à laisser des places vides dans le tableau (« poids atomiques » 45, 68, 70, 180 dont on ne connaissait pas encore les éléments correspondants) et à proposer des inversions, comme celle du tellure (128) et de l'iode (127), pour situer sur une même ligne horizontale les éléments d'une même famille. Rapidement, ces prévisions de Mendéléev furent confirmées par les découvertes du gallium = éka-aluminium par **Lecoq de Boisbaubran** en 1875, celle du scandium = éka-bore par **L.F. Nilson** en 1879 et par celle du germanium (éka-silicium) par **C. Winkler** en 1886.

La découverte de l'hélium et de l'argon par **Ramsay** en 1895 vint un moment ébranler la loi de Mendéléev, mais, très vite, **Ramsay** et **Travers** isolaient l'ensemble des gaz rares et illustraient, par l'existence d'une nouvelle famille, ces régularités. La découverte des terres rares fit à nouveau douter, mais leur rapprochement dans un seul groupe désigné « lanthanides » élimina les difficultés.

I	II	III	IV	V	VI
			Ti = 50	Zr = 90	? = 180
			V = 51	Nb = 94	Ta = 182
			Cr = 52	Mo = 96	W = 186
			Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
			Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
			Ni = Co = 59	Pd = 106,6	Os = 199
H = 1			Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2	Cd = 112	
	B = 11	Al = 27,4	? = 68	Ur = 116	Au = 197 ?
	C = 12	Si = 28	? = 70	Sb = 118	
	N = 14	P = 31	As = 75	Sn = 122	Bi = 210
	O = 16	S = 32	Se = 79,4	Te = 128 ?	
	F = 19	Cl = 35,5	Br = 80	J = 127	
Li = 7	Na = 23	K = 39	Rb = 85,4	Cs = 133	Tl = 204
		Ca = 40	Sr = 87,6	Ba = 137	Pb = 207
		? = 45	Ce = 92		
		? Er = 56	La = 94		
		? Yt = 60	Di = 92*		
		? In = 75,6	Th = 118?		

Figure 1 - Fac-similé du tableau de la classification périodique des éléments présenté par Mendéléev en 1869.

L'inversion mal expliquée du tellure et de l'iode conduisit J.R. Rydberg (1854-1919) à proposer le remplacement des poids atomiques par les **numéros atomiques** des éléments qui s'avéreront être des constantes universelles.

La signification de ces grandeurs sera donnée plus tard par H. Moseley (1888-1915) par l'étude de rayons X dont il montra qu'ils ne dépendaient pas des propriétés chimiques des éléments. Les décalages en longueur d'onde des raies émises par les différents éléments étaient proportionnels au rang de classement dans le tableau de Mendéléev auquel on attribua le nom de « numéro atomique ». Ce numéro allait de 1 pour l'hydrogène à 92 pour l'uranium et, dans ce classement, le tellure se plaçait bien avant l'iode. Plus tard seulement, sera effectuée la correspondance entre numéro atomique et structure électronique des atomes.

Le tableau de la classification périodique sera ultérieurement complété par la découverte des **transuraniens**, éléments **artificiels** obtenus par réactions nucléaires, essentiellement par Seaborg et Ghiorso et collaborateurs. Les éléments allant de 89 à 103 sont appelés **actinides**. Aux numéros 104 et 105, des homologues probables du hafnium et du tantale seront aussi identifiés en 1969, ils sont appelés respectivement rutherfordium (Rf) et hahnium (Ha).

Le dernier tableau de la classification périodique des éléments fut présenté par E. Perrin le 5 novembre 1973 (figure 2).





image plus ou moins hypothétique». Et Oswald revient à l'identification du « principe de base » ou de la « substance primordiale » en se référant cette fois à l'énergie : « La matière est une invention, assez imparfaite d'ailleurs, que nous nous sommes forgée, pour représenter ce qu'il y a de permanent dans toutes les vicissitudes. La réalité effective, c'est-à-dire celle qui fait effet sur nous, c'est l'énergie ».

**P. Duhem** (1861-1916) expose dans l'un de ses traités célèbres publié en 1911 : « Nous ne discuterons pas si les corps sont réellement continus ou s'ils sont formés de parties disjointes séparées par le vide ; si ces parties disjointes ont des dimensions finies, bien que très petites, ou bien si ce sont de simples points. Toutes ces questions au sujet de la constitution réelle des corps ne sont pas objet de physique, mais de métaphysique... La physique cherche seulement à construire, au moyen de notions empruntées aux mathématiques, un système logique qui fournit une image approchée des lois relatives aux corps ».

**Duhem** reprend les difficultés de la notion de valence que les conceptions atomistes de l'époque étaient incapables d'expliquer dans leur ignorance de la structure même de l'atome par définition insécable : « La notation chimique moderne, fondée sur la notion de valence, et si improprement nommée notation atomique, se montre admirable instrument de classification et de découvertes tant qu'on y cherche seulement une représentation figurée, un schéma des idées diverses qui ont trait à la substitution chimique ; mais lorsqu'on y cherche une image de l'agencement des atomes et de la structure des molécules, on ne rencontre plus de toutes parts qu'obscurité, incohérence et contradiction ».

Ainsi, au moment même où des découvertes décisives interviennent en faveur de la structure atomique de la matière, les énergétistes rejoignent les substantialistes pour assigner à la science la mission d'étudier les objets et transformations directement « observables ». Les nouveaux développements de la science vont illustrer une nouvelle conception qu'imaginaient déjà les philosophes antiques et que développera **A. Einstein** (1879-1955) en répondant en ces termes aux positivistes qui donnaient une formulation philosophique au substantialisme : « ... Le possible, le prévisible constitue une composante importante de notre réalité, composante qu'il convient de ne pas oublier tout simplement en face du réel, de l'actuel. Deuxièmement, il faut remarquer que le fait de déduire, à partir de nos impressions sensorielles, les représentations et les objets constitue l'une des bases de notre activité mentale ; et que, par conséquent, si nous voulons ne parler que d'impressions sensorielles, nous devrions nous priver de notre langage et de notre pensée. »

**W. Heisenberg** rejoindra Einstein en écrivant : « Pour les positivistes le monde se divise en ce que l'on peut dire clairement et ce sur quoi on doit se taire... C'est la philosophie la plus absurde. Car presque rien ne peut être dit clairement. Si l'on élimine tout ce qui n'est pas clair il ne subsistera probablement que des tautologies entièrement dépourvues d'intérêt ». Nous laisserons la conclusion de ce débat à **L. Boltzmann** (1844-1906) : « D'un domaine étendu de faits d'expérience, nous ne saurions d'ailleurs jamais concevoir autre chose qu'une image mentale, et non une description directe. Il ne faut donc pas dire avec Oswald : tu ne te feras point d'image, mais seulement : ton image contiendra aussi peu d'éléments arbitraires que possible ».



### 4.3 Importance de l'œuvre de Mendéléev Substances et éléments chimiques

Cette quantité « d'éléments arbitraires acceptables » faisait donc la différence entre atomistes et substantialistes. Les uns ne voyaient pas là un obstacle majeur à l'évolution de leur pensée, les autres s'efforçaient de les contraindre *a priori* en se référant à leur sens et à l'usage des choses. Ce fut bien cependant l'évolution simultanée de la pensée et des moyens d'investigation et donc d'« observation » qui permit à ces points de vue et démarches de se rejoindre. Il est sans doute possible de discuter la primauté de la découverte de la classification périodique des éléments par Mendéléev, mais l'originalité et l'importance de son œuvre résident dans la synthèse qu'il a faite de deux démarches : « Substantialiste », son travail est fondé avant tout sur l'inventaire systématique des propriétés des corps simples. Sans faire d'hypothèse sur leur constitution, il ordonne les propriétés observées des 70 corps simples connus en les repérant par rapport aux propriétés les mieux tranchées des corps simples qu'il qualifie de « typiques » : hydrogène, oxygène, azote, carbone, sodium, chlore. Le gradient de ces propriétés est mis en évidence par référence à celles les plus extrêmes du chlore et du sodium, dont l'étude de l'un de leurs composés, le sel de cuisine, offre le moyen d'analyser les différences. Ces différences de propriétés du chlore et du sodium délimitent en premier lieu une échelle des régularités d'accroissement des poids atomiques des autres éléments de leurs familles respectives, alcalins et halogènes. Par comparaison, les propriétés des autres corps simples permettent alors de définir d'autres familles et de faire apparaître un classement par ordre croissant des poids atomiques. Mais, à partir de cette démarche que l'on pourrait qualifier de « naturaliste », Mendéléev se démarque des substantialistes en ne recherchant pas, *a priori*, la substance primordiale de ces différents corps. Notons qu'il pouvait le faire, comme le fit Béguyer de Chancourtois qui, organisant sa classification en « vis tellurique » donnait au tellure une place centrale et se fondait sur l'hypothèse de Prout (1785-1850) pour expliquer l'accroissement des poids atomiques à partir de l'hydrogène pris comme unité. Au contraire, à un stade avancé de ses investigations, il accomplit l'effort d'abstraction décisif qui le rapproche des atomistes en précisant le concept d'élément chimique : « **Les propriétés des corps simples et composés dépendent d'une fonction périodique des poids atomiques des éléments pour la seule raison que ces propriétés sont elles-mêmes les propriétés des éléments dont ces corps dérivent** ». Donc, pas de substance primordiale, mais différents corps simples et composés matériels, dont l'unité est fondée sur **un ensemble de briques élémentaires abstraites appelées éléments**, caractérisées par leurs « poids atomiques » et à partir desquelles sont constitués tous les corps, toutes les substances manipulables.

La distinction entre corps simple manipulable et élément concept théorique, soulignée par Mendéléev, atteste de cette abstraction décisive. Le corps simple gazeux hydrogène et l'élément hydrogène qui constitue ce corps ne se confondent pas. Mais Mendéléev refuse de s'engager plus avant dans la théorie atomique. Ceux qui le font, alors, s'aventurent trop vite, car associant à l'élément un seul type d'atomes, ils seront rapidement contredits par la découverte des isotopes : **un élément est composé de plusieurs types d'atomes**.

## 5. STRUCTURE DE L'ATOME : LA SCIENCE CHANGE DE PARADIGME, L'ATOME N'EST PAS LE GRAIN DE MATIÈRE INVISIBLE QUE L'ON ATTENDAIT

« S'il y a une vérité que la science ait mise au-dessus de toute contestation, c'est celle d'une action réciproque de toutes les parties de la matière les unes sur les autres. Entre les molécules supposées des corps s'exercent des forces attractives et répulsives. L'influence de la gravitation s'étend à travers les espaces interplanétaires. Quelque chose existe donc entre les atomes. On dira que ce n'est plus de la matière, mais de la force. On se figurera, tendus entre les atomes, des fils qu'on fera de plus en plus minces, jusqu'à ce qu'on les ait rendus invisibles et même, à ce qu'on croit, immatériels. Mais à quoi pourrait servir cette grossière image ? La conservation de la vie exige sans doute que nous distinguions, dans notre expérience journalière, des choses inertes et des actions exercées par ces choses dans l'espace. Comme il nous est utile de fixer le siège de la chose au point précis où nous pourrions la toucher, ses contours palpables deviennent pour nous sa limite réelle, et nous voyons alors dans son action un je ne sais quoi qui s'en détache et en diffère. Mais puisqu'une théorie de la matière se propose justement de retrouver la réalité sous ces images usuelles, toutes relatives à nos besoins, c'est de ces images qu'elle doit s'abstraire d'abord. Et, de fait, nous voyons force et matière se rapprocher et se rejoindre à mesure que le physicien en approfondit les effets. Nous voyons la force se matérialiser, l'atome s'idéaliser, ces deux termes converger vers une limite commune, l'Univers retrouver ainsi sa continuité. On parlera encore d'atomes ; l'atome conservera même son individualité pour notre esprit qui l'isole ; mais la solidité et l'inertie de l'atome se dissoudront soit en mouvements, soit en lignes de force, dont la solidarité réciproque rétablira la continuité universelle. » (H. Bergson, *Matière et mémoire*, P.U.F., Paris, 1939).

Ce très beau texte du philosophe illustre avec quelle rapidité, les conceptions scientifiques du début du XX<sup>e</sup> siècle ont bouleversé et dépassé les antagonismes entre substantialistes et atomistes. Cet antagonisme va se transformer en un dialogue entre expérimentateurs et théoriciens ouvert par une révolution scientifique qui intervient au début du XX<sup>e</sup> siècle.

### 5.1 Les éléments sont constitués d'atomes

Les travaux expérimentaux effectués en électrochimie ou concernant les études de la pression osmotique ou du mouvement brownien fournirent, à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et au début du XX<sup>e</sup> siècle, des arguments décisifs en faveur de l'existence des atomes. Ils furent conduits notamment par van't Hoff (1852-1911), Jean Perrin (1870-1942) et A. Einstein (1879-1955). Jean Perrin réussit à déterminer de treize manières différentes le nombre d'Avogadro. Son livre *Les atomes*, publié en 1913, marquait le triomphe de la théorie atomique, au moment même où les concepts scientifiques les

plus fondamentaux, hérités des travaux de Newton et développés par la mécanique classique, étaient remis en cause comme base de représentation de l'infiniment petit.

Mais la conception particulière du monde pénétrait l'atome et s'étendait au-delà de la matière, les schémas mécanistes et déterministes devaient laisser la place à des représentations probabilistes qui allaient fonder une nouvelle mécanique, la mécanique quantique et ondulatoire.

## 5.2 L'atome n'est pas insécable La découverte de ses constituants

L'électron avait déjà été considéré en 1891 par **G.J. Stoney** (1826-1911) comme la particule élémentaire d'électricité pour rendre compte des lois de l'électrolyse. Bien que le nom d'« électron » remonte vraisemblablement à **Benjamin Franklin** (1706-1790), ce fut **J.J. Thomson** (1856-1940) qui, étudiant les décharges électriques dans les gaz raréfiés, en détermina le rapport  $m/e$  (masse/charge électrique), valeur voisine de  $10^{-11}$  kg/Coulomb, plus de mille fois inférieure à celle de l'ion hydrogène. J.J. Thomson montrait que cette valeur était indépendante de la nature du gaz raréfié et que les rayons cathodiques étaient donc bien constitués de cette particule élémentaire. Il en déduit : « Puisque l'électron peut être fourni par tous les éléments chimiques, nous pouvons en conclure que les électrons entrent dans la constitution de tous les atomes ». Les déterminations plus précises de **R. Millikan** (1868-1953) fournirent les valeurs de la charge ( $1,6021 \cdot 10^{-19}$  Coulomb) et de la masse ( $9,1055 \cdot 10^{-31}$  kg) de la première particule élémentaire très précisément identifiée et que l'on devait considérer comme une particule constitutive de l'atome. Utilisant les mêmes tubes cathodiques que ceux de J.J. Thomson, **C. Röntgen** découvrit en 1895 les **rayons X** émis au niveau de l'anticathode bombardée par les rayons cathodiques (électrons). À l'aide du même dispositif, **G.L. Moseley** montrera en 1913 que les spectres des rayons X sont caractéristiques de la nature du métal constitutif de l'anticathode, la fréquence des raies étant proportionnelle au numéro atomique  $Z$  du métal. Ainsi pour la première série K la loi de Moseley s'écrit :  $\nu = k (Z-1)^2$  où  $k$  est une constante pour la série considérée. À l'issue des travaux de J.J. Thomson et R. Millikan, il ne faisait plus de doute que l'atome était constitué des électrons ainsi que des particules positives qui constituaient les rayons positifs ou rayons canaux des tubes cathodiques.

La découverte et l'étude de la radioactivité par **H. Becquerel** (1852-1908), par **P. Curie** (1859-1906) et **M. Curie** (1867-1934) allaient, en 1896 et 1898, confirmer la structure complexe de l'atome. Ils montrèrent que les rayonnements radioactifs émis à partir d'un minerai d'uranium et de thorium, la pechblende, provenaient du thorium mais surtout d'éléments encore plus actifs et qu'ils isolèrent, à savoir, le **polonium** et le **radium**. Plus tard, avec leurs collaborateurs, ils mirent en évidence le **radon**, puis l'**actinium** premier élément d'une nouvelle famille d'éléments, les actinides. Ils montrèrent enfin que ces rayonnements radioactifs étaient composés de rayons  $\alpha$  positifs, de rayons  $\beta$  négatifs, (électrons) et d'un rayonnement électromagnétique comparable aux rayons X mais de très haute fréquence (rayons  $\gamma$ ). Par ailleurs **E. Rutherford** (1871-1937) et **F. Soddy** (1877-1956) mirent en évidence l'émission

de rayons  $\alpha$  par le radon. Étudiant les propriétés de ces rayons  $\alpha$ , E. Rutherford montra qu'ils s'identifiaient à des atomes d'hélium ionisés deux fois positivement, qu'ils se propageaient en ligne droite et étaient capables de traverser une feuille d'aluminium en étant déviés parfois de leur trajectoire comme repoussés par des charges positives plus lourdes des atomes d'aluminium. Il en déduisit que les atomes étaient constitués d'électrons et de charges positives et surtout de vide. Ses expériences impliquaient que les charges positives soient fortement concentrées au sein de l'atome en un amas qu'il appela noyau. Il proposa alors, en 1911, le premier modèle planétaire de l'atome comportant un noyau central contenant autant de charges positives que d'électrons gravitant autour du noyau. Pour l'hydrogène, dont l'atome comporte un seul électron, son noyau doit donc comporter une charge positive que l'on doit considérer comme l'unité de charge positive et que Rutherford baptise **proton** en 1920. La découverte du **neutron** fut l'œuvre plus tardive (1932) de J. Chadwick (1891-1974) bien après la définition du concept d'**isotopes** par F. Soddy en 1913 qui étudiait les propriétés des radioéléments. La mise au point d'un spectromètre de masse performant permit à F. Aston (1877-1945) d'identifier de nombreux isotopes des éléments stables qui ne furent expliqués que par la découverte du neutron. Précisons que J.J. Thomson réalisa en 1912 le premier appareil capable de séparer des ions selon le rapport masse/charge et montra en 1913 que le néon contenait deux espèces de  $m/e$  différents.

### 5.3 Énergie, matière et rayonnement Théorie des quanta et dualité onde-corpuscule

Mais, au moment où était disséqué l'atome et où était forgée son image suivant les concepts de Newton et de la mécanique classique, Max Planck (1858-1947) remettait en cause les fondements même de cette vision scientifique du monde par son interprétation des études du rayonnement du corps noir, rayonnement émis et absorbé par les parois internes d'une enceinte isotherme. Sur la base de travaux expérimentaux conduits notamment par Lummer et Pringsheim, il conclut en 1900 que la distribution de l'énergie en fonction de la longueur d'onde et de la température de l'enceinte était en contradiction avec les prédictions de la théorie électromagnétique de Maxwell. Pour expliquer cette contradiction, il postula que la matière ne pouvait émettre de l'énergie radiante que par quantités discrètes, multiples entiers d'une **quantité élémentaire**  $h\nu$  ;  $\nu$  étant la fréquence du rayonnement émis et  $h$  une constante dite **constante d'action**, ou **constante de Planck**. Cette vision discontinue de l'énergie radiante « atomisait » la description de l'énergie sous la forme de quanta d'action, **quanta**, dans le domaine de l'infiniment petit.

Voulant expliquer l'éjection d'électrons d'une plaque métallique sous l'effet d'un rayonnement ultraviolet, A. Einstein découvrit en 1905 l'effet photoélectrique et en proposa une théorie en admettant que la lumière était composée de particules appelées **photons** -un photon possédant une énergie égale à  $E = h\nu$ - confortant ainsi cette nouvelle description corpusculaire de l'univers.

Au même moment A. Einstein exposait les principes de la relativité restreinte conduisant à l'expression des variations corrélatives de masse et d'énergie d'un système suivant la célèbre formule :  $\Delta E = \Delta M \cdot C^2$ ,  $C$  étant la vitesse de la lumière.

Cette relation d'Einstein ne remettait pas pour autant en cause la loi de conservation de la masse de Lavoisier à l'échelle macroscopique. En effet, l'énergie libérée au cours d'une réaction chimique affectant 1 mole de substance est de l'ordre de la centaine de kilojoules, entraînant une perte de masse de quelques milliardièmes de gramme seulement. Mais tout devient différent lorsque la matière se transforme en énergie, comme le montreront plus tard les réactions nucléaires, alors que les réactions chimiques ordinaires ne modifient que les liaisons des électrons dans l'atome.

Le rapprochement de la relation de Planck :  $E = h\nu$  et de celle d'Einstein  $E = mC^2$ , conduira **Louis de Broglie** (1892-1987) à proposer les fondements de la **mécanique ondulatoire**. Lors de la présentation de sa thèse de doctorat en 1924 intitulée : « Recherches sur la théorie des quanta ». Il postula, d'abord pour l'électron, puis pour tout corpuscule matériel, qu'à tout corpuscule de masse  $m$ , on peut associer une onde dont la longueur d'onde est égale à :

$$\lambda = h/mv$$

où  $h$  est la constante de Planck et  $v$  la vitesse de la particule.

Désormais, le prolongement de la conception mécaniste du monde vers le domaine de l'infiniment petit devra s'interrompre au niveau même de la discontinuité faisant apparaître les constituants élémentaires de la matière, du rayonnement, de l'énergie. Notre représentation d'un constituant élémentaire pour être complète doit s'accommoder de cette combinaison de deux images, l'une corpusculaire, l'autre ondulatoire.

L'hypothèse de L. de Broglie reçut une confirmation expérimentale décisive à partir de 1927 par les réalisations de **C. Davisson** (1881-1958) et **L. Germer** (1896-1971) de diffractions électroniques. Notons que les diffractions des neutrons sont depuis longtemps utilisées et que celles des ondes atomiques n'ont été réalisées qu'en 1991 pour les atomes d'hélium par **J. Mlynek** et encore plus récemment pour les atomes de sodium et de calcium par **D.E. Pritchard**, ouvrant la voie, après l'optique électronique à celle de l'optique atomique.

**Erwin Schrödinger** (1887-1961) fut le créateur de cette nouvelle mécanique en proposant en 1926 le formalisme mathématique décrivant les propriétés ondulatoires de l'électron dans le champ du noyau de l'atome.

## 5.4 Du corpuscule matériel à l'atome ondulatoire

Avant même de l'avoir identifié, l'atome n'était plus ce que l'on attendait. La loi de Mendéléev sur le concept d'élément et la prudence de son auteur vis à vis de la théorie atomique étaient justifiées *a posteriori* par cette mise en évidence d'une structure complexe de l'atome et par celle des **isotopes**, atomes ayant la même charge du noyau mais pas la même masse atomique. Ainsi, à un élément pouvait correspondre



une ou plusieurs espèces d'atomes ayant le même nombre de protons et d'électrons mais pas le même nombre de neutrons. À cause de la similitude de leurs cortèges électroniques, ces différents isotopes confèrent à l'élément la même affinité chimique. Fondée expérimentalement sur le « poids atomique », la classification périodique des éléments devait s'ordonner d'une manière plus précise en fonction du « numéro atomique » défini par la loi de Moseley et représentatif du nombre d'électrons constitutifs de l'atome. Que dire alors du corps simple ? Substance pondérale dont les molécules sont toujours constituées du même élément, mais pas toujours des mêmes proportions des isotopes de cet élément. Le corps simple oxygène est, à l'état gazeux, dans une large gamme de températures et de pressions, composé de molécules diatomiques  $O_2$  de l'élément oxygène  ${}_8O$ , mais, combinant, suivant les conditions de formation, des proportions significativement variables des isotopes  ${}^{16}_8O$ ,  ${}^{17}_8O$ ,  ${}^{18}_8O$ . Naturellement, la composition d'un corps composé défini peut avoir une composition isotopique encore plus variable. Ainsi, l'eau s'écrit  $H_2O$  puisqu'elle résulte de la combinaison suivant des proportions bien définies, des éléments H et O. Mais, en fonction des conditions de formation, ce corps composé peut comporter des proportions significativement variables de molécules  ${}^1_1H{}^{16}_8O$ ,  ${}^2_1H{}^{16}_8O$ ,  ${}^1_1H{}^{18}_8O$ ,  ${}^2_1H{}^{18}_8O$  etc.

La géochimie met largement à profit ces variations de **compositions isotopiques** des substances naturelles pour identifier les conditions de formation de ces substances.

Mais, nous l'avons dit, la difficulté majeure que rencontrait la théorie atomique était de ne pas pouvoir rendre compte des affinités chimiques des éléments et des modalités de leurs combinaisons. Aussi, la mise en évidence des électrons comme constituants élémentaires de l'atome, dont le nombre et l'agencement pouvaient rendre compte des propriétés chimiques des éléments, apportait de nouvelles perspectives que le concept d'atome au sens étymologique du terme ne pouvait fournir. Dès lors, la structure de l'atome prenait une importance capitale.

Le modèle proposé par Rutherford rencontrait de nombreuses difficultés dont avait bien conscience son auteur. Dans le champ de force coulombien du noyau, un électron en rotation ne peut rester sur une orbite stable car, rayonnant de l'énergie, très vite il s'effondre en spirale sur le noyau. De plus, cette évolution devrait se traduire par une émission continue d'énergie qui est contraire aux spectres discontinus de raies mis en évidence par Kirchhoff, Bunsen et Moseley.

La théorie des quanta de Planck suggéra en 1913 à **Niels Bohr** (1885-1962) un modèle rendant compte des séries spectrales, notamment celles de l'hydrogène que J. Balmer en 1885, Lyman en 1906, Paschen en 1908, découvrirent respectivement dans le visible, l'ultraviolet et l'infrarouge. Les fréquences des différentes raies pouvaient être décrites par la formule :

$$\nu = R \left( \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right)$$

où R est la constante de Rydberg,  $n_1$  et  $n_2$  étant des nombres entiers positifs et tels que  $n_2 > n_1$ .



À chaque valeur de  $n_1$  correspond une série de raies dont les fréquences  $\nu$  sont données par la formule pour les différentes valeurs de  $n_2 > n_1$ .

Cette formule était généralisée à tout atome par le **principe de Ritz** affirmant que « pour chaque atome il est possible de trouver une suite de nombres, appelés **termes spectraux**, tels que la fréquence de toute raie soit égale à la différence de deux de ces termes ».

Ces lois empiriques traduisaient des discontinuités que Bohr interpréta comme des transitions énergétiques mettant en jeu des quanta d'action de Planck. Il compléta alors le modèle planétaire de Rutherford en considérant que l'électron gravite sur des orbites stables et que les spectres de raies correspondent aux transitions entre ces orbites accompagnées de l'émission de quanta d'énergie suivant la formule :

$$\Delta E = h\nu$$

Cela impliquait naturellement que seules certaines orbites permises puissent être décrites par l'électron, auxquelles correspondent des « états stationnaires » de l'atome. La quantification de l'énergie est obtenue par celle du moment angulaire de l'électron et, pour des orbites circulaires dans le champ électrostatique  $Ze$  du noyau, l'énergie totale de l'électron peut être exprimée par :

$$E_n = -\frac{2\pi^2 mZ^2 e^4}{n^2 h^2}$$

$n$ , nombre entier étant appelé plus tard **nombre quantique principal**,  $h$  étant la constante de Planck et  $m$ , la masse de l'électron.

À  $n = 1$  correspond l'énergie la plus basse, c'est-à-dire à l'état le plus stable de l'atome.

Pour l'ensemble des valeurs de  $n$ , on pouvait rendre compte des séries spectrales et de la formule empirique de Balmer. Ce modèle, dont l'image simple est encore fréquemment utilisée aujourd'hui, présentait, comme celui de Rutherford, de nombreuses difficultés que soulignait très bien Louis de Broglie : « Il (ce modèle) reposait sur une alliance très étrange des conceptions et des formules de la dynamique classique d'une part, et des méthodes quantiques d'autre part. On y commençait par assimiler l'électron intra-atomique à un point matériel de la mécanique classique décrivant bien régulièrement son orbite sous l'influence des forces coulombiennes... Puis... on introduisait brusquement, et en quelque sorte de l'extérieur, les conditions de quantification en affirmant que, parmi l'infinité des trajectoires prévues par le calcul dynamique classique, seules étaient stables et physiquement réalisables celles qui se pliaient aux exigences de la quantification ».

Bien qu'imparfait, il avait le mérite de représenter correctement les faits expérimentaux. Il permit notamment de calculer pour l'hydrogène la constante de Rydberg :

$$R = \frac{2\pi^2 e^4 m}{h^3}$$

soit  $R = 109,675 \text{ cm}^{-1}$  en bon accord avec les valeurs expérimentales et de déterminer correctement son rayon atomique  $R = 0,53 \cdot 10^{-8} \text{ cm}$ , ainsi que son potentiel d'ionisation = 13,54 eV.

**A. Sommerfeld** (1858-1951) perfectionna en 1916 ce modèle en introduisant des orbites elliptiques qui exigeaient alors l'introduction de deux nombres quantiques

pour la quantification de l'énergie : le nombre quantique principal  $n$  de Bohr et le **nombre quantique dit azimutal**  $l$ , auxquels s'ajoute le **nombre quantique magnétique**  $m$ , pour rendre compte de l'effet du champ magnétique sur les raies spectrales ( $n, l, m$ , correspondant aux notations actuelles sont des entiers auxquels les règles de quantification imposent  $n > 0$  ;  $0 < l \leq n-1$  et  $m$ , peut prendre les  $2l + 1$  valeurs telles que  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ ).

À chaque valeur de  $n$  correspond un groupe d'orbites elliptiques remplaçant une orbite circulaire unique de Bohr. Ce modèle éclaira la structure fine des raies spectrales.

La structure électronique des atomes plus complexes posait problème. Bohr proposa un remplissage progressif des niveaux permis successifs et **W. Kossel** (1888-1956) suggéra que la stabilité chimique des gaz rares était due à l'arrangement en couches fermées des configurations électroniques correspondant donc successivement aux nombres d'électrons 2 (hélium) 8 (argon), 18 (néon),...

Le **modèle de Bohr-Sommerfeld** n'expliquait pas une telle propriété, il faudra pour cela attendre la proposition d'un quatrième nombre quantique, le nombre quantique de spin, et le principe d'exclusion de Pauli.

Avec la construction de la mécanique ondulatoire, un nouveau modèle d'atome fut proposé par **E. Schrödinger** (1887-1961) qui levait les ambiguïtés du modèle de Bohr et introduisait d'une manière naturelle les différents nombres quantiques. Partant du caractère ondulatoire de l'électron introduit par L. de Broglie, Schrödinger décrit la distribution de l'électron dans l'atome sous la forme d'une **fonction d'onde** telle que, par analogie aux lois de la mécanique classique et de propagation des ondes, l'amplitude  $\psi$  de cette onde satisfasse à la relation classique :

$$\Delta\psi + k^2\psi = 0$$

où  $\Delta$  est l'opérateur laplacien, égal en coordonnées cartésiennes à :

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

et où le paramètre  $k$  est égal à  $2\pi/\lambda$ .

En remplaçant  $\lambda$  d'après la relation de de Broglie  $\lambda = h/mv$  (introduction de la quantification), on obtient l'expression de l'équation d'onde ou équation de Schrödinger telle que :

$$\Delta\psi + \frac{4\pi^2 m^2 v^2}{h^2} \psi = 0$$

En considérant que l'énergie totale d'une particule est égale à la somme de son énergie potentielle et de son énergie cinétique, soit :

$$E = 1/2 mv^2 + V$$

il vient :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V)\psi = 0$$

Si la particule considérée est l'électron, dans cette équation de Schrödinger,  $\psi$  est la **fonction d'onde électronique**.

L'équation d'onde est une équation aux dérivées partielles linéaire du second ordre, qui doit être continue, uniforme et finie, et qui n'a de solutions que pour certaines valeurs de  $E$ . Ces valeurs sont les **valeurs propres** de l'équation et représentent les **énergies permises de l'électron**. La quantification découle donc naturellement de la forme de l'équation de Schrödinger. À chaque valeur permise de l'énergie  $E$  correspond une ou plusieurs fonctions  $\psi$  dites **fonctions propres** ou **fonctions orbitales** qui décrivent le corpuscule dans son état énergétique  $E$ .

La signification de cette fonction propre ne fut pas évidente et fit l'objet de nombreuses dissensions et interprétations différentes.

L'interprétation que Schrödinger lui-même donna au formalisme qu'il avait établi tendait à éliminer tout caractère matériel à l'électron. Il conférait à la fonction d'onde une signification équivalente aux ondes acoustiques ou lumineuses, traduisant de réelles vibrations physiques dont les noeuds correspondaient aux états stationnaires de l'électron. Les spectres de raies résultaient des transitions entre différents modes de vibration. L'aspect corpusculaire de l'électron tenait à la manifestation de paquets d'ondes provoqués par la superposition d'ondes de fréquences voisines interférant dans une région limitée de l'espace et se déplaçant avec une vitesse dite de groupe évoquant le mouvement d'une particule.

Ce fut **M. Born** (1882-1970) qui proposa en 1926 l'interprétation aujourd'hui très généralement admise.

Tenant compte du caractère complexe de la fonction d'onde, il énonce le principe suivant : « Le carré du module de la fonction d'onde  $y$  mesure en chaque point et à chaque instant la probabilité pour que le corpuscule associé soit observé à ce point à cet instant ».

Le carré du module correspond au carré de l'amplitude de l'onde  $\psi$ , ou à son intensité au sens ordinaire de la théorie des ondes.

Cette interprétation probabiliste modifiait totalement la manière de concevoir la localisation d'un corpuscule. On doit renoncer à l'idée d'une localisation précise pour se satisfaire d'une probabilité de présence en chaque point de l'espace ou, autrement dit, d'une densité de distribution probabiliste du corpuscule dans l'espace. Cette conception choqua de nombreux scientifiques et les débats se poursuivent encore aujourd'hui sur le point de savoir si nous devons accepter une représentation abstraite et purement formelle du monde, ou si ce sont les insuffisances de nos représentations qui limitent notre accès au réel.

Ce débat prit toute son importance avec l'énoncé en 1925, donc pratiquement au même moment que la formulation des bases de la mécanique ondulatoire par L. de Broglie et Schrödinger, du **principe d'incertitude** de **Heisenberg** (1901-1976) et sa **représentation matricielle** de la mécanique ondulatoire.

Heisenberg recherche un formalisme qui prenne en compte les déterminations expérimentales objectives, par exemple les données spectrales des atomes qui décrivent d'une manière concrète l'état de l'électron dans l'atome, mais qui s'interdit ensuite de donner des représentations simplistes ayant uniquement pour but de satisfaire la perception classique et traditionnelle du monde. L'objectif est donc de substituer à nos images mentales défectueuses un formalisme mathématique qui, pour Heisenberg, est

le seul capable de fournir une traduction objective de la réalité ultime. On retrouve donc ainsi les positions de Pythagore ou de Galilée tendant vers une mathématisation du monde, position traduite par Heisenberg de la manière suivante : « Lorsque nous dépassons le cadre de la théorie classique, nous devrions nous rendre compte que nos mots usuels ne s'appliquent plus. Ils n'embrassent pas la réalité physique et par conséquent un nouveau formalisme mathématique est tout aussi approprié parce qu'il nous dit ce qui peut être et ce qui ne le peut pas. »

Les matrices représentent donc pour Heisenberg la réalité atomique. La pratique ne lui a finalement pas donné totalement raison, c'est le formalisme de Schrödinger qui s'est largement imposé. Mais, de son approche, a subsisté son principe fondamental, ou **principe d'incertitude de Heisenberg** qui s'exprime sous la forme :

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{h}{2\pi}$$

Relation qui traduit que le produit de l'incertitude sur la position d'une particule par l'incertitude sur son impulsion est au moins égal à la constante de Planck divisée par  $2\pi$ .

Comme  $h$  est une grandeur très petite, ce principe n'a aucune incidence perceptible dans un système macroscopique. Mais au contraire, dans le domaine de l'infiniment petit, il n'est pas possible de déterminer simultanément et avec précision la position et la quantité de mouvement d'une particule ou d'autres grandeurs conjuguées comme l'énergie et le temps. Ce principe, qui découle du formalisme matriciel, est souvent illustré par l'expérience de localisation d'un électron au microscope. Pour le localiser avec précision, il convient d'utiliser un microscope à très haute résolution, ce qui implique l'emploi d'un rayonnement de très courte longueur d'onde, par exemple, un rayonnement  $\gamma$ . Mais, dans ces conditions, l'impact d'un photon  $\gamma$  très énergétique sur un électron serait tel que, par effet Compton, il modifierait alors totalement son mouvement et donc sa quantité de mouvement. Nous devons donc choisir, améliorer la précision sur la localisation et dégrader celle obtenue sur la quantité de mouvement, ou l'inverse.

À la description probabiliste d'un système microscopique, le principe d'incertitude apporte une autre limite qui est l'impossibilité d'approcher la certitude sous la forme d'un calcul de probabilité aboutissant à la valeur 1. Il existe une limite à cette approximation probabiliste qui est obligatoirement inférieure à 1.

## 5.5 L'opposition entre atomistes et substantialistes trouve de nouveaux prolongements

Vis à vis d'une telle conception du monde, des débats importants entre savants et aussi philosophes se développèrent et se prolongent toujours de nos jours. Les positions extrêmes des scientifiques ont été illustrées par celles de Bohr et d'Einstein.

La position de Bohr est résumée par cette phrase : « Notre tâche n'est pas de découvrir l'essence des choses, dont nous ignorons de toute manière le sens, mais uniquement de développer les concepts qui nous permettent de parler des phénomènes de la nature d'une façon productive. » Pour approcher la « réalité », il propose le

**concept de complémentarité.** Si, pour décrire l'électron en physique classique, les aspects corpusculaire et ondulatoire s'opposent radicalement au point que si l'une des propriétés est vraie, l'autre est fausse, par contre, en physique quantique, les deux comportements corpusculaire et ondulatoire sont non seulement valables mais nécessaires pour parvenir, par complémentarité, à une description convenable de l'électron. De plus, pour Bohr, l'image que nous obtenons de l'infiniment petit est déterminée par le caractère de l'instrument d'observation et de mesure que nous utilisons. Il n'est pas possible de séparer d'un côté l'observateur et l'essence même des choses, la « réalité » du monde de l'autre. Notre description englobe réalité et observation.

Einstein, au contraire, adoptera une position que résume sa formule célèbre « Dieu ne joue pas aux dés ». Il se fonde sur l'existence d'un « état réel » : « l'état réel » d'un système physique, qui existe objectivement, indépendamment de toute observation ou mesure, et qui peut en principe se décrire par les moyens d'expression de la physique ».

Aussi, ne voit-il dans la physique quantique qu'un formalisme encore inachevé et insuffisant pour rendre compte de la « réalité vrai ».

« Maintenant, il n'y a aucun doute que la fonction  $\psi$  ne soit une manière de description d'un « état réel ». La question est alors si cette description d'un « état réel » a un **caractère complet ou incomplet**. C'est selon l'attitude qu'on adopte à l'égard d'une telle question, que l'on en vient aux difficultés ».

Pour Einstein la fonction d'onde  $\psi$  a un caractère incomplet. En 1935, il rédigeait un article dans *Physical Review* intitulé : « La description quantique de la réalité physique peut-elle être considérée comme complète ? ». Il apportait à cette question une réponse formulée sous la forme d'un paradoxe dit « paradoxe EPR » qui découlait d'une « expérience de pensée ». Cette « expérience » le conduisait à établir que position et quantité de mouvement étaient séparément des « éléments de réalité ». La mécanique quantique n'étant pas en mesure de décrire simultanément ces deux « éléments de réalité », elle était donc une théorie incomplète.

Ce raisonnement d'Einstein sera contesté par Bohr et contredit plus tard par la propriété dite de « non séparabilité quantique » de certaines grandeurs caractérisant un système. Ainsi la fonction d'onde d'un système composé de deux particules ne se sépare pas en deux fonctions d'onde distinctes lorsque les deux particules s'éloignent dans l'espace ; ce qui découle du fait que la fonction d'onde d'une particule n'est pas localisée mais étalée dans l'espace et que les interactions peuvent donc s'étendre à l'infini.

La Science peut-elle nourrir l'ambition d'une représentation fidèle de la « réalité » ? Et, pour ce faire, doit-elle contraindre sa démarche à l'observation et à la description « complète » de la substance même de ses objets d'étude ? Au contraire, se dégageant du « réel », la Science doit-elle construire une « image », sinon la plus fidèle mais la plus performante pour fournir une représentation du monde la plus exhaustive et la plus intelligible possible ? Dans un cas, l'homme se « soumet » aux lois de la nature pour les identifier et les maîtriser. Dans l'autre cas, il s'en remet en fin de compte à son esprit et à son intelligence pour traduire ces lois dans son propre langage.



Einstein, « substantialiste moderne » écrivait : « On sera conduit aussi à l'opinion, que, dans les lois propres de la nature, doivent entrer les données d'une description complète et non pas d'une incomplète. En outre, on peut difficilement éviter le soupçon que le caractère statistique de la théorie ne soit conditionné par le caractère incomplet de la description, et qu'il ait quoi que ce soit à faire avec les choses réelles telles qu'elles sont. » À cela Heisenberg, « atomiste moderne » répondait : « La particule élémentaire de la physique moderne est encore plus abstraite que l'atome des Grecs... elle n'est pas une particule dans l'espace et le temps, mais seulement, d'une certaine manière, un symbole grâce à l'introduction duquel les lois de la nature prennent une forme particulièrement simple. »

Ce débat n'est toujours pas clos et, sans doute, les interrogations fournissent encore les meilleures réponses, laissons Schrödinger les formuler à sa manière. « Les observations, les résultats individuels des mesures, sont les réponses de la nature à notre interrogation discontinue. Pour cette raison, elle ne concerne non pas l'objet seul, mais plutôt la relation entre sujet et objet. Il n'est plus tellement évident que la répétition d'observations doive conduire à la limite, à la connaissance exacte de l'objet ».

« Il n'y a probablement pas moyen d'en décider expérimentalement. Par le raisonnement pur, il nous est évidemment permis de dériver le hasard des lois, ou les lois du hasard, selon notre préférence. »

## 6. STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES ATOMES ET PÉRIODICITÉ DES PROPRIÉTÉS DES ÉLÉMENTS CHIMIQUES, LIAISON CHIMIQUE

### 6.1 Atome d'hydrogène et hydrogénoïdes

Le système atomique le plus simple est naturellement celui qui comporte un seul proton dans le noyau et un cortège électronique limité à un seul électron. À cet édifice correspond l'isotope de **nombre de masse 1** de l'élément hydrogène et dont la représentation symbolique est  ${}^1_1\text{H}$ . Comme cet isotope est, dans les conditions naturelles, beaucoup plus abondant que les autres isotopes, deutérium  ${}^2_1\text{H}$  et tritium  ${}^3_1\text{H}$  qui possèdent en plus dans leurs noyaux respectifs un et deux neutrons, la **masse molaire** de l'hydrogène naturel est voisine de l'unité (1,0079 g/mole). Par convention aujourd'hui, la **mole est définie comme une quantité de substance contenant autant d'atomes ou de molécules que contiennent 12 g de l'isotope 12 du carbone ( ${}^{12}_6\text{C}$ )**. Ce nombre d'atomes ou de molécules est le **nombre d'Avogadro** soit  $6,022 \cdot 10^{23}$ .

Ce qui caractérise donc l'élément hydrogène, ce n'est pas son **poids atomique** ou **masse atomique moyenne relative**, utilisé par Mendéléev pour établir sa classification, mais son **numéro atomique** qui correspond au **nombre de charge** des différents atomes isotopes qui le composent.

Il est bon de rappeler ici que la Commission Internationale des Unités de Poids Atomiques et des Compositions Isotopiques retient la terminologie suivante.

Le **poids atomique** est conservé comme le nombre caractérisant chaque élément par le rapport de sa masse atomique moyenne à celle d'un élément choisi comme référence, à savoir l'élément carbone. Le **poids atomique** est donc une **masse atomique molaire moyenne relative**.

La **masse atomique** mesure en toute rigueur la masse réelle d'un atome ; elle s'exprime en **unité de masse atomique (u.m.a.)**. Par définition, une u.m.a. est égale à  $1/12^e$  de la masse d'un atome de l'isotope 12 du carbone. Par extension et par définition de la mole, on appelle aussi **masse atomique**, la **masse molaire** de chaque isotope, c'est-à-dire la masse de  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes réels de l'isotope considéré. La **masse atomique** ainsi définie s'exprime alors en **grammes** dont le nombre est équivalent à celui exprimant la masse atomique en u.m.a., puisque la référence est toujours le  $^{12}_6\text{C}$ . Ainsi, si par définition, la masse atomique de  $^{12}_6\text{C}$  est de 12 u.m.a. ou de 12 g pour une mole de  $^{12}_6\text{C}$ , la « masse atomique » de l'isotope  $^{16}_8\text{O}$  est égale à 15,99491 u.m.a. (masse d'un atome réel neutre), ou encore 15,99491 g (masse de  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes réels neutres), celle de l'isotope  $^{17}_8\text{C}$  est égale à 16,99913 u.m.a. (masse d'un atome réel neutre) ou 16,99913 g (masse de  $6,022 \cdot 10^{23}$  atomes réels neutres).

Celle de l'isotope  $^{18}_8\text{O}$  est égale à 17,99915 u.m.a. ou encore 17,99915 g.

Comme un élément est composé d'un mélange de ses différents isotopes, on doit définir la **masse atomique moyenne** d'un atome ou d'une mole de cet élément dépendant des proportions des différents isotopes qui composent cet élément. Ainsi, dans des conditions standards, l'élément oxygène  ${}_8\text{O}$  est composé à 99,760 % d'atomes de  $^{16}_8\text{O}$ , à 0,036 % d'atomes de  $^{17}_8\text{O}$ , et à 0,204 % d'atomes de  $^{18}_8\text{O}$ . Compte-tenu des masses atomiques indiquées ci-dessus, la **masse atomique moyenne** de l'élément oxygène est égale à 15,99936 u.m.a. ou 15,99936 g. Si l'on définit le **poids atomique** comme la **masse atomique moyenne relative** d'un élément par rapport à la **masse atomique** de l'isotope 12 du carbone, alors le **poids atomique** s'exprime par le même nombre sans dimension que celui de la masse atomique moyenne. Ainsi, la masse atomique moyenne de l'élément carbone  ${}_6\text{C}$  est, compte-tenu des proportions de ses isotopes naturels  $^{12}_6\text{C}$  (98,89 %) et  $^{13}_6\text{C}$  (1,11 %), égale à 12,011 u.m.a. ou 12,011 g.

Par définition, le **poids atomique** de l'élément carbone est 12,011.

De même, le **poids atomique** de l'élément oxygène, par référence au carbone est de 15,99936.

La mécanique ondulatoire décrit d'une manière quantitative et complète la structure électronique de l'atome d'hydrogène pour lequel on sait résoudre l'équation de Schrödinger.

Dans le champ du noyau dont la charge est égale à celle du proton + e, l'énergie potentielle de l'électron de charge -e est égale à :

$$V = - e^2/r$$

r étant la distance qui sépare l'électron du centre de gravité du noyau.

L'équation de Schrödinger pour l'électron dans cet atome s'écrit donc :

$$\Delta\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2} \left( E + \frac{e^2}{r} \right) \psi = 0$$

La résolution de cette équation aux dérivées partielles linéaires du second ordre introduit trois nombres quantiques  $n, l, m$ , car elle n'a de solutions que pour certaines valeurs de l'énergie  $E$ , dites **valeurs propres**  $E_n$  telles que :

$$E_n = -\frac{2\pi^2me^4}{n^2h^2}$$

À chaque valeur de  $n =$  **nombre quantique principal**, on a une **valeur propre** de l'énergie à laquelle correspondent une ou plusieurs **fonctions propres** ou **orbitales**. Car, en plus de  $n$ , ces fonctions propres ou orbitales dépendent du **nombre quantique azimutal**  $l$  qui définit la forme de la **distribution spatiale de la densité de charge** à laquelle on peut assimiler l'électron. On peut dire aussi que ce nombre quantique azimutal  $l$  définit la géométrie de la **probabilité de présence de l'électron** en chaque point de l'espace dans le champ électrostatique du noyau. Ces orbitales diffèrent entre elles par leurs dimensions et par l'allure de la **fonction de distribution radiale** égale à :

$$D(r) = 4\pi^2r^2 \psi^2 dr$$

$\Rightarrow l$  est tel que  $l \leq n - 1$

Ainsi pour  $l = 0$ , cette fonction traduit une distribution sphérique de l'électron autour du noyau, il lui correspond des orbitales appelées **orbitales s**. (figure 3)

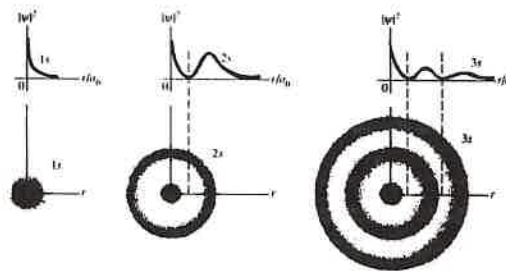


Figure 3 - Orbitales s. Distributions radiales des probabilités de présence des électrons s.

Pour  $l = 1$ , cette fonction traduit une distribution différente caractérisée par deux domaines sphériques centrés sur l'un des axes de coordonnées et symétriques par rapport à l'origine. Ces orbitales sont appelées **orbitales p**. Mais, dépendant du troisième nombre quantique  $m$ , appelé **nombre quantique magnétique**, sont définis trois types d'orbitales p,  $p_x, p_y, p_z$  en fonction de leurs positions par rapport aux trois axes de coordonnées  $x, y, z$ .

$m$  précise l'orientation dans l'espace et peut prendre pour chaque valeur de  $l$  les  $2l + 1$  valeurs entières :  $0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm l$ .

À  $l = 1$  correspond donc trois types d'orbitales p définies par  $m = 0, m = +1, m = -1$  qui sont les orbitales  $p_z, p_x, p_y$ .

À  $l = 2$ , la fonction de distribution radiale est représentée par des volumes plus complexes correspondant aux cinq valeurs possibles de  $m$ ,  $m = 0$ ,  $m = 1$ ,  $m = -1$ ,  $m = 2$ ,  $m = -2$ . L'une de ces orbitales admet l'axe des  $z$  comme axe de symétrie elle est désignée par  $dz^2$ , une autre est symétrique par rapport aux axes  $x$  et  $y$ , elle est désignée par  $dx^2 - y^2$ . Les trois autres admettent les bissectrices des axes de coordonnées comme axe de symétrie ; on les désigne par  $dxy$ ,  $dxz$ ,  $dyz$  (figure 4).

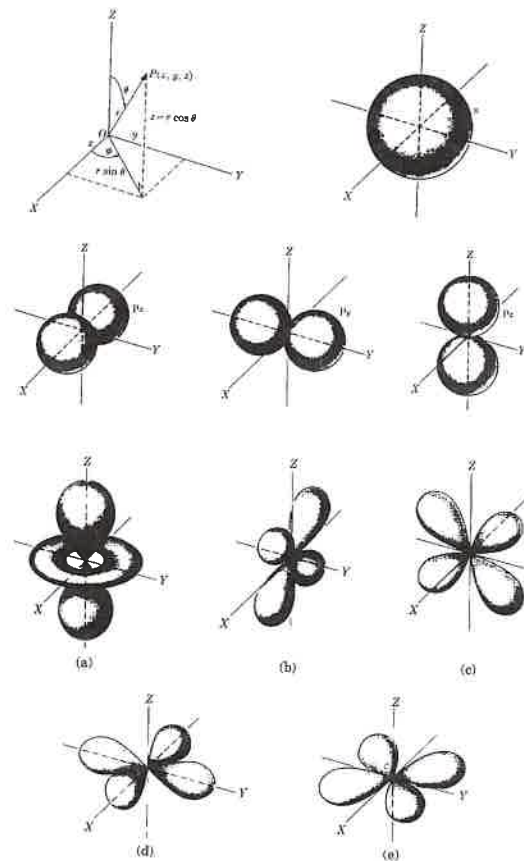


Figure 4 : Les différents types d'orbitales : s, p, d.

À  $l = 3$ ,  $m$  peut prendre 7 valeurs différentes,  $m = 0$ ,  $m = -1$ ,  $m = +1$ ,  $m = -2$ ,  $m = +2$ ,  $m = -3$ ,  $m = +3$  auxquelles correspondent 7 orbitales dont les volumes sont encore plus complexes et que l'on appelle orbitales f.

En résumé, à chaque valeur de  $n$ , nombre quantique principal correspond une valeur propre de l'énergie  $E_n$ .

Pour  $n = 1$ , on ne peut avoir que  $l = 0$  et  $m = 0$  des nombres quantiques azimutal et magnétique auxquels correspond une seule fonction propre ou orbitale dite  $1s$  représentée par une distribution spatiale sphérique de l'électron.

Pour  $n = 2$ , on peut avoir deux valeurs possibles du nombre quantique azimutal,  $l = 0$ ,  $l = 1$  auxquelles correspondent deux types de fonctions propres ou orbitales :

- orbitales 2s de symétrie sphérique par rapport à l'origine pour  $l = 0$  ;
- orbitales 2p pour  $l = 1$  et définies par les valeurs  $m. = -1$  (px),  $m. = 0$  (pz),  $m. = +1$  (py) du nombre quantique magnétique  $m$ , orbitales caractérisées par des distributions spatiales symétriques par rapport aux axes de coordonnées.

Pour  $n = 3$ , on peut avoir trois valeurs possibles du nombre quantique azimutal,  $l = 0, l = 1, l = 2$  auxquelles correspondent trois types d'orbitales :

- orbitales 3s pour  $l = 0$  ;
- orbitales 3p pour  $l = 1$ , avec  $m. = -1, m. = 0, m. = +1$  ;
- orbitales 3d pour  $l = 2$ , définies par les valeurs  $m. = 0$  (dz<sup>2</sup>),  $m. = \pm 1$  (dxz, dyz),  $m. = \pm 2$  (dxy, dx<sup>2</sup> - y<sup>2</sup>) et dont les distributions spatiales se distinguent en fonction de leurs symétries par rapport aux axes de coordonnées.

Pour  $n = 4$ , on a quatre valeurs possibles du nombre quantique azimutal,  $l = 0, l = 1, l = 2, l = 3$ , auxquelles correspondent quatre types d'orbitales :

- orbitales 4s pour  $l = 0$  ;
- orbitales 4p pour  $l = 1$  ;
- orbitales 4d pour  $l = 2$  ;
- orbitales 4f pour  $l = 3$  ;

et ainsi de suite pour  $n = 5, n = 6, \dots$

La résolution de l'équation de Schrödinger pour l'atome  $^1\text{H}$  d'hydrogène introduit donc les valeurs propres de l'énergie qui sont les énergies permises de l'électron dans le champ électrostatique du noyau de charge  $+e$ .

À  $n = 1$  correspond l'état dit **fondamental** le plus stable, à  $n > 1$  correspondent des **états excités** de l'atome obtenus par apports d'énergie qui font passer l'électron sur des orbitales plus externes. Le retour de l'électron d'un état excité à l'état fondamental est accompagné, au contraire, d'une libération d'énergie sous la forme d'un rayonnement dont la fréquence est telle que :

$$h\nu_x = E_{n_x} - E_{n_1}$$

En prenant l'expression des valeurs propres de l'énergie, on obtient :

$$\nu_x = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3} \left[ \frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_x^2} \right]$$

On retrouve donc une formule équivalente à celle empirique de Balmer pour rendre compte du spectre de raies de l'atome d'hydrogène. On vérifie que la constante de Rydberg est égale à la quantité  $\frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}$ , apportant une vérification expérimentale

de la mécanique ondulatoire appliquée à l'atome d'hydrogène.

Toutefois, les spectres de l'hydrogène révèlent une **structure plus fine** que celle prévue par les seules transitions entre les valeurs propres de l'énergie définies ci-dessus. Cette structure fine a été expliquée en 1925 par **G. Uhlenbeck** (1900-1988) et **S. Goudsmit** (1902-1978) en introduisant le concept de **spin** équivalent à un moment cinétique de l'électron en rotation sur lui-même. Le vecteur de spin  $\frac{1}{2}$  correspondant



est défini par un **nombre quantique de spin** qui peut prendre les valeurs  $+1/2$  et  $-1/2$ . Un électron sur son orbite possède donc un **moment cinétique orbital**  $\frac{1}{L}$  et un **moment cinétique intrinsèque**  $\frac{1}{S}$  ou **spin**. Aussi doit-on intégrer dans l'énergie potentielle  $V$  qui intervient dans l'équation de Schrödinger un couplage entre ces deux moments cinétiques de l'électron, et ne pas se limiter au seul champ électrostatique de la charge  $+e$  du noyau. Il en découle que les valeurs propres de l'énergie ne dépendent pas seulement de  $n$  mais aussi de  $l$ . Aussi pour une valeur de  $n$  nombre quantique principal, les orbitales  $ns, np, \dots$ , n'ont pas exactement la même énergie : on dit qu'il y a **lever de dégénérescence par couplage spin-orbite**.

Cet effet, très faible pour l'atome d'hydrogène, est en fait proportionnel à  $Z^4$ ,  $Z$  étant le nombre de charge du noyau, il devient donc très sensible pour les atomes lourds.

L'application d'un champ magnétique extérieur à l'atome provoque aussi des leviers de dégénérescence des niveaux électroniques  $p, d, \dots$ . C'est ce que l'on appelle **effet Zeeman** pris en compte par le **nombre quantique magnétique**  $m$ , qui a été ainsi désigné par référence à cet effet.

La structure fine des spectres de l'atome met donc en évidence des transitions électroniques plus complexes qui sont prises en compte dans l'expression de l'énergie potentielle de l'équation de Schrödinger et l'introduction des quatre nombres quantiques  $n, l, m, s$ .

La résolution de l'équation de Schrödinger se fait sans peine pour des édifices atomiques mono-électroniques et de nombre de charge  $Ze$ , ou **atomes hydrogénoïdes**. Cela concerne les différents isotopes de l'hydrogène, ou les ions des atomes plus lourds comme  $He^+, Li^{2+}, \dots$ . On remplace simplement dans l'expression de l'énergie potentielle le terme  $e^2$  par  $(Ze)^2$ .

Pour les atomes polyélectroniques, la résolution de l'équation de Schrödinger est plus délicate et fait appel à des méthodes d'approximation. Ce n'est pas Schrödinger qui résolut seul, pour l'atome d'hydrogène, sa célèbre équation, mais il eut recours à un mathématicien de talent, **H. Weyl** (1885-1955). Cette anecdote met en relief une évolution irréversible de la recherche moderne, pluridisciplinaire et collective. Elle atteste aussi des difficultés à appréhender ces concepts nouveaux qui sont d'un manie-ment quantitatif délicat lorsqu'on les applique à des systèmes complexes.

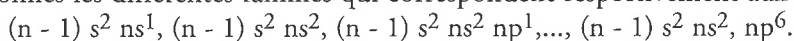
## 6.2 Atomes polyélectroniques Périodicité des propriétés des éléments chimiques

Dans un édifice atomique polyélectronique, le champ électrostatique auquel est soumis un électron n'est pas uniquement dû à la charge  $Ze$  en première approximation ponctuelle, du noyau, mais aussi à celle plus diffuse de l'ensemble du cortège électronique. L'expression de l'énergie potentielle introduite dans l'équation de Schrödinger est donc une fonction complexe de la structure électronique elle-même, et des hypothèses simplificatrices sont nécessaires pour surmonter ces difficultés. Les résultats des calculs peuvent être appréciés par rapport à ceux obtenus pour l'atome d'hydrogène. On constate que :

- Les orbitales conservent les mêmes caractéristiques géométriques mais, pour un même nombre quantique principal, les orbitales de nombre quantique azimutal différent n'ont pas la même énergie. Ainsi les orbitales 3d n'ont pas la même énergie que celle des orbitales 3p qui diffèrent aussi de celle des orbitales 3s.
- L'ordre des énergies ne suit pas exactement celui des orbitales de l'atome d'hydrogène. On constate la disposition suivant une règle dite de Klechkowsky qui indique que l'ordre de remplissage suit les valeurs de  $n + l$  croissantes :  
 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d \approx 4s < 4p < 4d \approx 5s < 5p < 6s < 5d < 6p \approx 4f < 7s < 6d < 5f...$

L'édification de la structure électronique des différents atomes peut donc être conçue par un empilement des électrons sur les différentes orbitales par ordre croissant d'énergie. Mais, il fut établi par **W. Pauli** (1900-1958) que cet empilement doit satisfaire le célèbre **principe d'exclusion** qui stipule que, dans un même système, deux électrons ne peuvent avoir le même état, c'est-à-dire leurs quatre nombres quantiques identiques. Ainsi, une orbitale atomique ne peut contenir que deux électrons seulement, ayant obligatoirement leurs nombres quantiques de spins opposés ou antiparallèles. À ce principe s'ajoute les **règles de Hund** qui indiquent qu'en présence d'orbitales libres équivalentes de même énergie, les électrons doivent se disposer de façon à en occuper le plus grand nombre possible et présenter des spins parallèles.

À ce stade, on dispose alors de tous les éléments pour rendre compte de la périodicité de l'évolution des propriétés chimiques des éléments qui découlent de la structure électronique externe des édifices atomiques. Le remplissage progressif suivant les règles ci-dessus constitue une succession de couches correspondant aux différentes valeurs du nombre quantique principal  $n$  (couches K, L, M, N,...) et de sous-couches correspondant aux nombres quantiques azimutal et magnétique. Du degré de remplissage de la couche la plus externe (électrons périphériques) dépend la réactivité des atomes, rapprochant par affinités chimiques les éléments dont les atomes présentent la même structure électronique externe. Ainsi s'éclaire la classification périodique de Mendéléev en fonction du « numéro atomique ». Au delà de l'hydrogène et de l'hélium respectivement  $1s^1$  et  $1s^2$ , se disposent en colonnes les différentes familles qui correspondent respectivement aux structures.



Cette dernière structure qui sature une couche est particulièrement stable et correspond à la famille des gaz rares très peu réactifs. Aussi, la réactivité peut-être repérée par cette tendance des atomes à acquérir une structure de type gaz rare par échange ou mise en commun d'électrons. Les éléments de la première colonne, famille des alcalins, pourront aisément accéder à cette structure par perte d'un électron périphérique  $1s$  ; ils sont de ce fait très électropositifs et donnent des cations monovalents très stables. Les éléments de la septième colonne, halogènes, peuvent accéder à la structure gaz rare par capture d'un seul électron, ils sont de ce fait très électronégatifs et donnent des anions monovalents très stables par exemple dans le sel de cuisine NaCl. Alcalins et halogènes peuvent donc s'associer par attractions électrostatiques de leurs

ions positifs et négatifs respectifs et donner des structures ioniques très stables. En partageant 8 électrons avec d'autres atomes, par exemple les atomes d'hydrogène, le carbone acquiert la structure du néon. Tel est le cas du méthane  $\text{CH}_4$  où sont mis en commun 4 électrons du carbone et 4 électrons des hydrogènes. Chaque hydrogène, partageant 2 électrons avec le carbone, prend de son côté la structure de l'hélium.

Le mystère des atomes crochus aura été élucidé par la structure électronique et les modalités de la liaison chimique qui en découlent, faisant se rejoindre substantialistes et atomistes par confrontation des affinités chimiques observées et du modèle atomique élaboré à l'aide des concepts de la mécanique quantique.

### 6.3 Les combinaisons chimiques expliquées : la liaison chimique

La molécule la plus simple, constituée d'une seule espèce d'atomes, telle que la molécule d'hydrogène  $\text{H}_2$ , possède des propriétés différentes de celles des atomes qui la constituent. Quelles sont donc les forces qui assurent le rapprochement et la cohésion des associations d'atomes ?

Newton avait ouvert la voie et avancé les premières hypothèses à partir de sa loi de gravitation universelle en invoquant, pour les interactions chimiques, à la fois des forces mécaniques et des forces électriques et magnétiques. Son élève **R.J. Boscovitch** (1711-1787) invoque un jeu d'équilibre entre forces d'attraction et forces de répulsion.

L'invention de la pile électrique par Volta en 1800 fut suivie de la théorie électrochimique des combinaisons chimiques présentée par Berzélius en 1819, mais qui ne pouvait rendre compte de l'existence de combinaisons entre atomes identiques. Il fallut attendre la fin du concept « d'atome = insécable » avec la découverte de l'électron et la structure électronique de l'atome pour que J.J. Thomson propose en 1904 un mécanisme d'association du type « **liaison ionique** » par transferts d'électrons entre « atomes électropositifs » et « atomes électronégatifs » et attraction électrostatique entre les ions de signes opposés ainsi formés qui, par cet échange, tendent à acquérir une structure de type gaz rare très stable. Mais cette théorie s'avéra être très insuffisante dans le domaine de la chimie organique et pour rendre compte des associations moléculaires homonucléaires.

Bohr proposa en 1913 un premier modèle pour la molécule d'hydrogène en évoquant un processus de mise en commun des deux électrons des atomes sur une orbite commune perpendiculaire à l'axe passant par les deux noyaux. Ce fut cependant **G.N. Lewis** (1873-1946) qui généralisa cette théorie de la **liaison dite aujourd'hui de covalence** par mise en commun d'électrons, paires ou doublets électroniques, symbolisés par deux points dans les représentations moléculaires. L'expression « liaison covalente » fut proposée par **I. Langmuir** (1881-1957), et Lewis introduisit l'idée que chaque liaison pouvait être caractérisée par un certain pourcentage de caractère covalent et de caractère ionique.

En 1920 était acquise l'idée que la **liaison chimique était de nature électro-nique**. La mécanique quantique devait fournir l'explication de la stabilité des édifices moléculaires construits par mise en commun d'électrons en développant deux

méthodes : celle des **orbitales moléculaires** et celle des **liaisons de valence**. Cette dernière fut proposée dès 1927 par **W. Heitler** (1904-1981) et **F. London** (1900-1954). La première fut une oeuvre plus collective dont les pionniers furent **R. Mulliken** (1896-1986) et **F. Hund** (1896-1988). Le principe de la théorie des orbitales moléculaires est de décrire un électron dans une molécule par une fonction décrivant une **orbitale moléculaire** qui est polycentrique puisque l'électron est soumis à l'influence de tous les noyaux des atomes de la molécule. Le but, comme dans l'atome, est de déterminer la fonction orbitale moléculaire  $\psi$  dont  $|\psi|^2$  fournira la densité de probabilité de présence de l'électron en tout point de l'espace. De même que pour l'atome, on identifie l'état fondamental et les états excités de la molécule. Des méthodes d'approximation doivent être proposées pour résoudre un problème encore plus complexe que celui des atomes polyélectroniques. L'une des plus célèbres est celle dite LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) qui consiste à admettre que l'orbitale moléculaire d'un électron dans une molécule est la combinaison linéaire des orbitales atomiques de l'électron dans les atomes isolés.

Ainsi, si deux atomes A et B d'hydrogène se combinent pour donner une molécule  $H_2$  d'hydrogène, l'orbitale moléculaire  $\psi_{AB}$  d'un électron dans la molécule est telle que :

$$\psi_{AB} = \psi_A + \lambda\psi_B$$

où  $\psi_A$  et  $\psi_B$  sont les orbitales atomiques de l'électron dans les atomes isolés (figure 5), nécessairement  $l = 1$ . Si  $E_0$  est l'énergie de l'électron  $1s$  de l'atome isolé dans son état fondamental, on a 2 solutions telles que :

$$\psi^+ = \psi_A + \psi_B \text{ à laquelle correspond une énergie } E^+ < 2E_0$$

$$\psi^- = \psi_A - \psi_B \text{ à laquelle correspond une énergie } E^- > 2E_0$$

À l'énergie  $E^+$  correspond l'état fondamental de la molécule, à l'énergie  $E^-$  correspondent des états excités de la molécule.

Dans une molécule diatomique symétrique telle que  $H_2$ , on a l'**orbitale  $\psi^+$  est dite liante**, car elle traduit une stabilisation de l'édifice par rapport aux atomes dissociés, comme le montre la variation de l'énergie  $E^+$  en fonction de la distance qui sépare les deux noyaux A et B. Cette variation traduit une stabilisation maximum pour  $r = 0,74 \text{ \AA}$  distance d'équilibre entre les deux noyaux d'hydrogène (figure 6).

Une telle combinaison linéaire d'orbitales  $s$  donnera des « nuages électroniques » symétriques par rapport à l'axe joignant les noyaux, les liaisons qui en découlent sont dites **liaisons  $\sigma$** .

Des liaisons sont également possibles par couplage latéral de deux orbitales atomiques de type  $p$ . Les « nuages électroniques » correspondent à des volumes allongés situés de part et d'autre d'un plan perpendiculaire à la liaison des noyaux. Ces liaisons sont appelées **liaisons  $\pi$** .

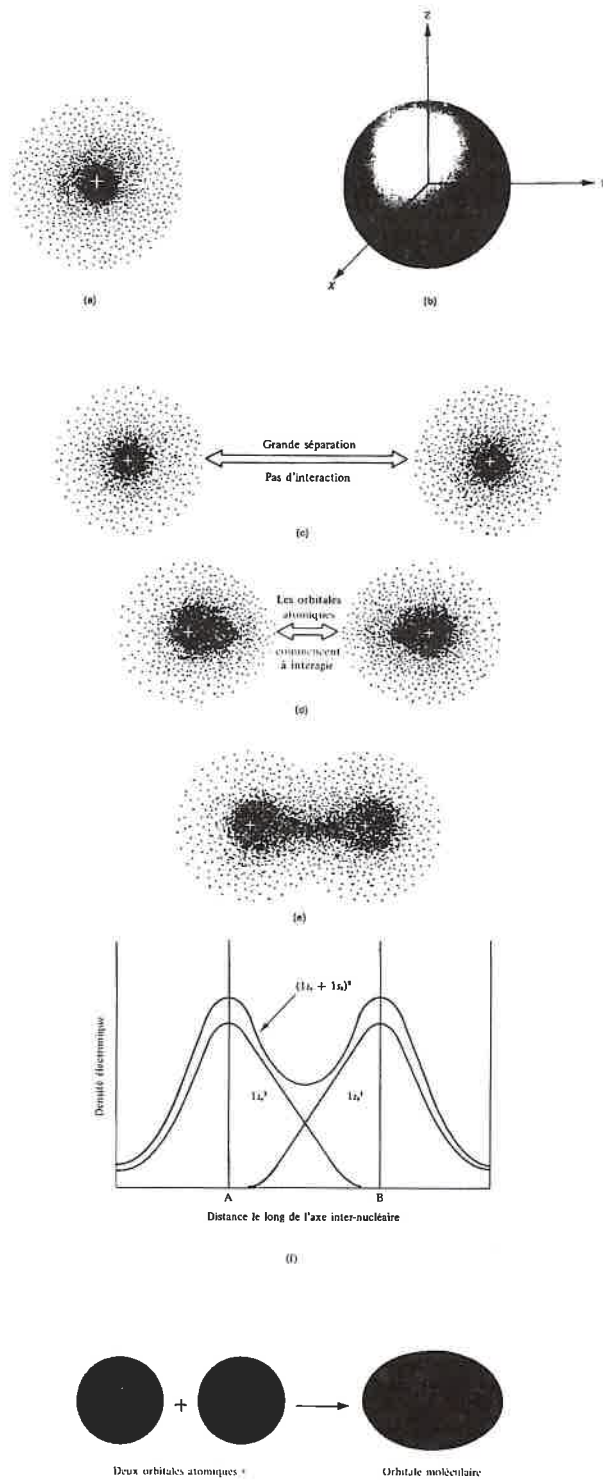


Figure 5 : Schéma de formation des orbitales moléculaires.



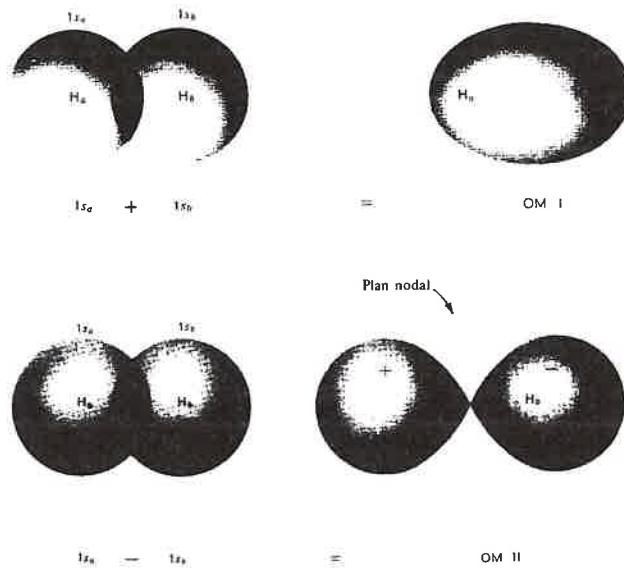
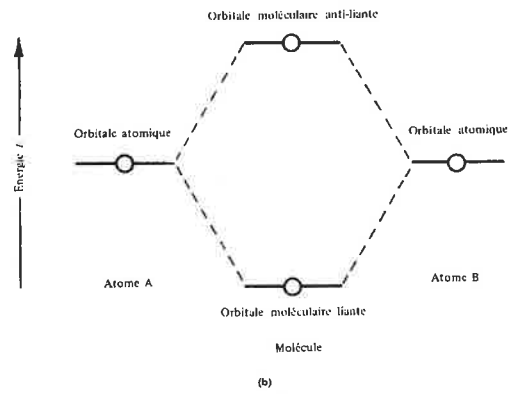
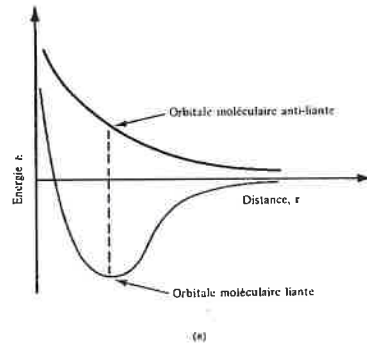
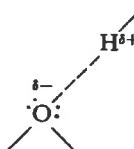


Figure 6 : Schéma de formation des orbitales liantes et antiliantes

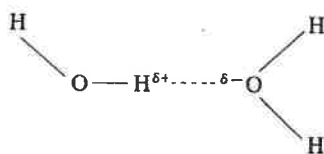
Enfin, dans les composés polyatomiques, des liaisons peuvent faire intervenir des combinaisons d'**orbitales hybrides** formées par un mélange pondéré des orbitales atomiques de type s, p, ... ces **hybridations d'orbitales atomiques** préparent les atomes concernés à leurs liaisons et conditionnent leur orientation dans l'espace ainsi que la **stéréochimie** des édifices moléculaires constitués (figure 7 et 8).

À ces **liaisons localisées**, mettant en jeu un couplage très bien identifié d'une orbitale atomique de chaque atome s'ajoutent des **liaisons délocalisées**, par exemple de type p, obtenues par fusion de plusieurs orbitales atomiques, généralement dans des composés possédant une succession de liaisons doubles adjacentes. Cette délocalisation est en quelque sorte « étendue » à l'ensemble de la structure dans le cas des **édifices métalliques** (figure 9) où les orbitales atomiques s'associent en « bandes » dans lesquelles se disposent les électrons qui assurent la cohésion de ces édifices (bande de valence) et la conductibilité électrique (bande de conduction). La libre circulation des électrons dans la bande de conduction est fonction de l'écart énergétique entre bande de valence et bande de conduction, le passage des électrons de l'une à l'autre est d'autant plus aisé que cet écart est faible (conducteurs, semi-conducteurs, isolants).

Pour compléter ce survol rapide de la liaison chimique, il est indispensable de citer la « liaison hydrogène » mise en évidence par **M.L. Huggins** en 1919. Elle est caractérisée par une énergie relativement faible (5 à 10 kcal/mole), mais elle assure la cohésion intermoléculaire dans des composés fluides (par exemple l'eau). Un atome d'hydrogène, lié à un autre atome électronégatif (par exemple oxygène) par une liaison covalente, est porteur d'une certaine charge positive qui découle du caractère partiellement ionique de la liaison (par exemple liaison O-H), cet atome est alors en mesure d'exercer une attraction électrostatique sur un autre atome porteur d'un doublet électronique libre dans une autre molécule, par exemple :



Ainsi, dans de tels composés l'hydrogène s'associe de deux manières aux atomes électronégatifs, par liaison covalente forte et par liaison hydrogène faible, ce que l'on peut symboliser dans la molécule d'eau de la manière suivante :



Cette liaison hydrogène faible, assure à la fois la cohésion et la « mobilité » de l'organisation structurale des molécules à l'échelle tridimensionnelle du composé. Pour l'eau, le degré de « polymérisation » des molécules rend compte des changements d'état, de l'état gazeux où seuls des dimères existent, à l'état de glace où une configuration tridimensionnelle de cristallinité variable confère la consistance solide.

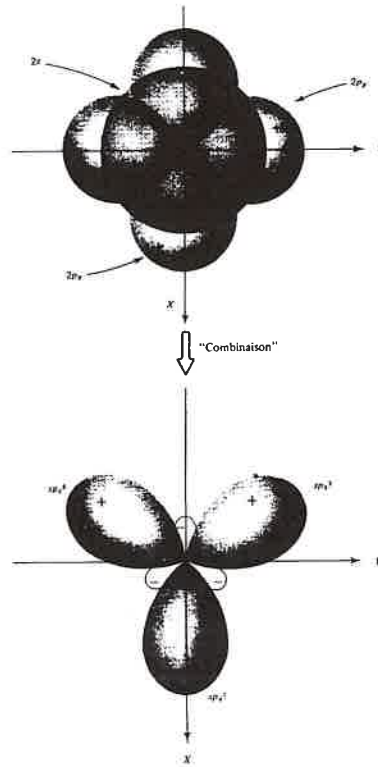


Figure 7 : Hybridation des orbitales de type  $sp^2$  et liaisons chimiques du composé  $BH_3$ .

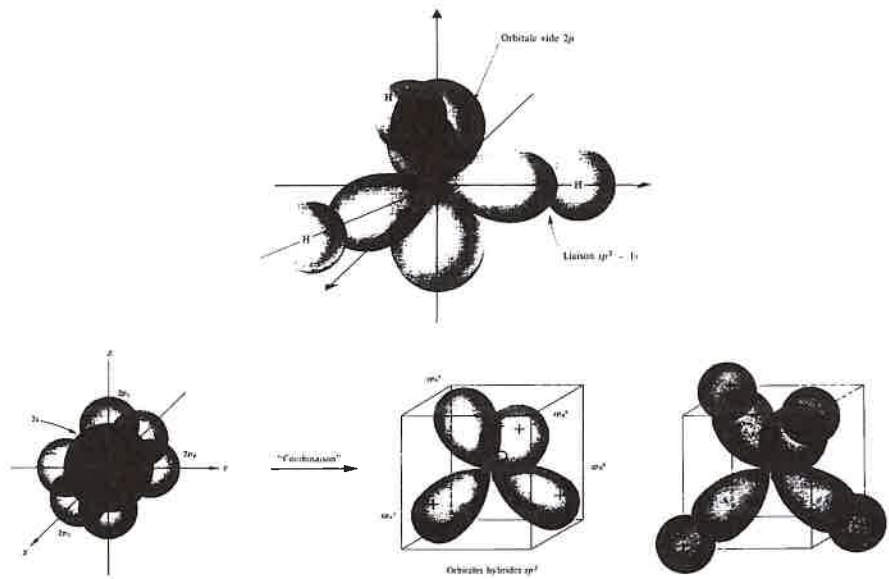


Figure 8 : Hybridation des orbitales de type  $sp^3$  et liaisons chimiques du composé  $CH_4$ .

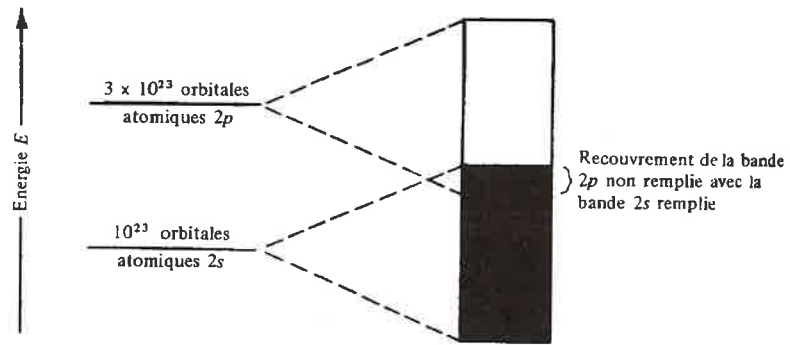


Figure 9 : Liaison métallique par recouvrement des orbitales atomiques en bandes.

La liaison entre atomes s'effectue donc fondamentalement par une mise en commun d'électrons dont la mécanique quantique fournit les principes de base. Ces principes demeurent cependant d'une manipulation délicate pour des applications rigoureuses à des structures complexes. Toutefois, les schémas simplificateurs et les représentations qui en découlent sont souvent suffisants pour expliquer les mécanismes réactionnels, analyser les propriétés, ordonner la diversité et la complexité des substances en des ensembles intelligibles. Ainsi, la structure d'un très grand nombre de composés minéraux solides naturels s'explique par des liaisons à caractère ionique dominant. Le bilan énergétique des associations d'ions qui les composent est simplifié par la prépondérance des forces électrostatiques mises en jeu (figure 10).

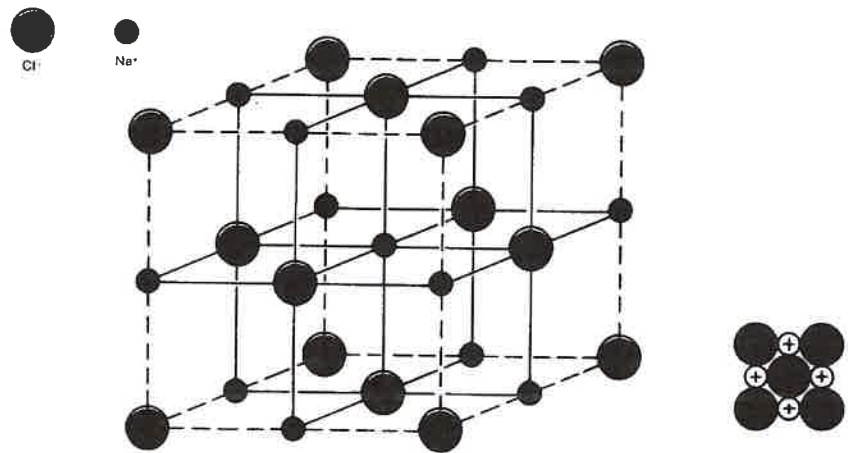


Figure 10 : Liaison ionique et structure des composés ioniques.

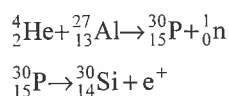
## 6.4 De l'atome à la physique des particules élémentaires

À partir de 1930, avec l'accroissement des performances des moyens d'investigation, les scientifiques ont rapidement pénétré les mystères de l'infiniment petit rejoignant ceux de l'infiniment grand.

La chambre de Wilson ainsi que les compteurs dits de Geiger-Müller perfectionnés en 1928 par leurs auteurs permirent d'entreprendre une étude méthodique du rayonnement cosmique et de montrer que ce rayonnement était constitué prioritairement de particules positives fortement accélérées. Parallèlement, la mise au point d'accélérateurs puissants allait associer définitivement la physique des particules élémentaires et l'astrophysique.

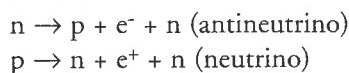
Successivement, les études du rayonnement cosmique et des interactions du rayonnement émis par les isotopes radioactifs avec la matière permettent de mettre en évidence l'électron positif  $e^+$  ou **positron** (C.D. Anderson, P.M.S. Blackett, G.S. Ochialini) prédit par A.M. Dirac, puis du **neutron** (J. Chadwick).

Puis, en 1934, une nouvelle voie d'investigation est ouverte par Irène Curie et Frédéric Joliot avec la découverte de la radioactivité artificielle. Cette voie débouchera rapidement sur la mise en évidence d'une source considérable d'énergie avec la fission nucléaire. Utilisant une source de polonium 210 émetteur  $\alpha$ , I. et F. Joliot-Curie bombardent des feuilles d'aluminium. Ils s'aperçoivent que lorsque cesse cette irradiation, l'émission d'électrons positifs subsiste qu'ils attribuent à la fabrication d'un nouvel isotope du phosphore  $^{30}_{15}\text{P}$ , isotope radioactif artificiel puisque fabriqué à partir d'un isotope stable  $^{27}_{13}\text{Al}$ . Les résultats de ces expériences peuvent être expliqués par les réactions nucléaires suivantes :



Le vieux rêve des transmutations des alchimistes était réalisé, en même temps que s'effondrait définitivement le concept d'atome particule ultime non transformable.

Les spectres continus des rayonnements  $\beta^+$  et  $\beta^-$  émis par les isotopes radioactifs posait le problème de la conservation de l'énergie lorsqu'un neutron se transforme en un proton avec émission d'électrons négatifs ( $\beta^-$ ) ou lorsqu'un proton se transforme en un neutron et émission d'électrons positifs ( $\beta^+$ ). Cela conduisit W. Pauli à émettre l'hypothèse de l'existence d'une particule neutre de très faible masse et de spin 1/2, à savoir le **neutrino** ainsi baptisé par E. Fermi. Les réactions de désintégration par  $\beta^+$  et  $\beta^-$  peuvent alors s'écrire :



Le développement de la technologie électrique permettant l'obtention de hautes tensions, J.D. Cockcroft et T.S. Walton réalisèrent en 1932 le premier accélérateur de particules utilisant des tensions de plusieurs centaines de kilovolts. À la même époque, E.O.

Lawrence réalisa le premier cyclotron. L'accélération de particules chargées, notamment des protons, permit de multiplier les réactions nucléaires et les transmutations nucléaires que suggéraient les premiers résultats de I. Curie et F. Joliot. Dès lors, l'exploration de la structure du noyau et l'étude des particules élémentaires étaient engagées.

Alors se posa à nouveau, à cette échelle, le problème des forces qui assurent la cohésion des nucléons, protons et neutrons, dans le noyau. Cela conduisit **H. Yukawa** à émettre l'hypothèse de l'existence du **méson** et d'une nouvelle force fondamentale s'ajoutant à celles de la gravitation et électromagnétique, l'**interaction forte**.

Le méson fut découvert par la suite dans le rayonnement cosmique, puis lors des réactions induites dans les grands accélérateurs. L'interaction forte agit à très courte distance et décroît suivant une loi exponentielle du type  $e^{-\mu R/R^0}$  en fonction de la distance  $R$  des particules. Aussi, elle l'emporte sur la force électromagnétique qui repousserait par exemple les protons, lorsque ces particules sont suffisamment rapprochées à l'intérieur du noyau. Les principes élémentaires capables d'expliquer la fission et la fusion des noyaux étaient avancés.

Plus tard, en 1955, sera précisée la notion d'**interaction faible** introduite par Fermi pour préciser la nature exacte de la radioactivité  $\beta$ . Signalons, au passage, qu'un autre type de radioactivité prédit par **G.C. Wick** la **capture électronique K**, fut découvert en 1937 par **Alvarez** (capture par le noyau d'un électron de la couche K et émission  $\gamma$ ).

Avec l'obtention d'énergies de plus en plus élevées se développe une physique des hautes énergies qui va pénétrer de plus en plus profondément la structure intime de la matière et révéler la panoplie des particules les plus élémentaires connues de nos jours.

La série apparut un moment divergente. Les espoirs d'une convergence vers un nombre limité de particules élémentaires ont été à nouveau fondés sur les progrès des tentatives d'unification des interactions et la mise en évidence de particules élémentaires pressenties par la théorie. Si fortement éloignée du concept de Démocrite d'atome insécable et si spectaculairement rapprochée de son rêve profond d'un monde fondamentalement simple et intelligible, la nouvelle physique fonde sur la théorie des quanta et la dualité onde/corpuscule une compréhension globale de l'univers.

Pour simplifier l'état actuel des connaissances, nous retiendrons :

- six particules légères, les leptons
- six particules lourdes, les quarks, qui composent la famille des baryons.

À ces particules il convient d'adjoindre les **antiparticules** correspondantes et celles, dites virtuelles, car de période de vie très courte, composant la famille des **bosons** qui assurent les interactions entre les **fermions** comprenant les leptons et les baryons composés de quarks.

Les leptons peuvent se déplacer librement et sont directement observables, ce sont l'**électron** et le **neutrino électron**, le **muon** et le **neutrino muon**, le **tau** et le **neutrino tau**. Ils interagissent par l'intermédiaire des interactions fortes.



Les six quarks s'associent pour constituer **neutrons**, **protons** et **mésons**. On les désignent par d (down), u (up), s (strange), c, (charm), b (beauty) et t (top), ce dernier ayant été observé expérimentalement en 1995. Cette terminologie, quelque peu poétique, traduit des caractéristiques de charge et de masse différentes de ces particules qui, comme tous les fermions, ont un spin 1/2.

Le **proton** est un assemblage (u, u, d) de quarks dont les charges respectives  $+2/3$ , et  $-1/3$ , lui confèrent un charge  $+1$ .

Le **neutron** est un assemblage (u, d, d) de quarks qui, du fait de leurs caractéristiques, a une charge nulle.

Les **mésons**, quant à eux, sont constitués de deux quarks seulement.

Les **bosons** sont les « messagers » des interactions. À la manière d'une balle de tennis qui permet les échanges d'énergie entre les deux joueurs, ils interviennent comme vecteurs éphémères des forces qu'exercent les particules entre elles. Tel le **photon**, porteur de la force électromagnétique, ou le **graviton**, vecteur de la force de gravité, les **gluons** assurent les interactions fortes et **bosons intermédiaires** et **mésons  $\pi$**  sont vecteurs des interactions faibles. Si les interactions interviennent à longue distance (électromagnétiques, gravitation), la masse du messager est faible (ex : photon). Si, au contraire, ces interactions n'interviennent qu'à très courte distance, la masse du messager est grande (ex : gluons). les joueurs de tennis ne pourraient pas échanger à très longue distance des balles très lourdes.

À côté des grands accélérateurs, l'univers est le laboratoire fabuleux où se détectent toutes ces particules et leurs interactions. Inversement, ces conceptions théoriques nous permettent de fournir une image synthétique et cohérente de l'univers et de son évolution. Explorer à l'échelle de l'infiniment petit la structure intime de la matière recule de plus en plus loin, à l'échelle de l'infiniment grand, notre perception de l'origine et des premiers instants de l'univers.

## 7. CONCLUSION : RÉALITÉ, VÉRITÉ ET MOUVEMENT

Il en est ainsi de l'Histoire des sciences, il en est ainsi de l'Histoire tout court ; alors que nous attendons une conclusion, une autre aventure commence. Notre monde est désormais profondément marqué par cette accélération vertigineuse des sciences et des techniques. Mais est-ce réellement une accélération ou simplement un changement de repères ?

Le débat entre substantialistes et atomistes a été transformé par l'émergence des techniques d'observation et de mesure quantitative. Balance, lunette astronomique, microscope, accélérateurs, réacteurs, produits de la pensée de l'homme ont écarté les barrières de nos capacités d'investigation et contraint à leur tour l'évolution des méthodes et de la pensée. Depuis le début du siècle l'homme « voit » de l'infiniment petit à l'infiniment grand et son esprit navigue par théories et expérimentations. Où se situe la particule ultime, quelle est la substance primordiale ? Nous devons encore

franchir de nouvelles étapes, ouvrir de nouveaux débats. Déjà la **théorie quantique relativiste des champs** rejette dans l'existence et l'interaction d'un ensemble de champs la recherche de l'entité primordiale du monde. La réalité n'est alors que l'expression diversifiée des interactions de ces champs sous la forme de quanta-particules. Les fondements du tout ne sont plus les discontinuités particulières, mais au contraire une trame homogène dont le scientifique espère pouvoir fournir un modèle unificateur, une équation générale. Que se cache-t-il derrière cette trame, au-delà du big-bang ? Un éternel recommencement ?

La réalité est dans le mouvement et il n'y a pas de vérité statique. À travers l'Histoire naturelle des éléments chimiques, la Géochimie retrouve à son niveau, cette réalité. Les éléments et leurs isotopes sont pour cette discipline les hiéroglyphes qui expriment l'histoire de la planète et l'insèrent dans celle, plus vaste, du système solaire et de l'univers.

## BIBLIOGRAPHIE

*Cette brève synthèse historique a été effectuée essentiellement à partir de deux ouvrages récents.*

PULLMAN B. (1 995) L'atome dans l'histoire de la pensée humaine. Fayard, Paris, 438 p.

WOJTKOWIAK B. (1 988) Histoire de la chimie. Lavoisier, collect. Technique et Documentation, Paris.

