

---

# ATOMES ET ÉQUIVALENTS, UNE GRANDE CONTROVERSE SCIENTIFIQUE AU 19<sup>e</sup> SIÈCLE

**Sylvain Picaud, Directeur de recherche au CNRS**  
**Institut UTINAM - Besançon**  
sylvain.picaud@univ-fcomte.fr

# En guise d'introduction

---

## Pourquoi ce sujet ?

- Probablement la controverse scientifique la plus marquante, en France (en sciences physiques)
- Elle est née sur un terreau scientifique, mais a prospéré également à cause d'implications philosophiques et politiques
- Même éteinte, cette controverse a laissé des séquelles durables
- Elle est un très bon exemple pour illustrer le fonctionnement de la recherche et la façon dont se construit une vérité scientifique (en sciences physiques)
- Comprendre ce qui s'est passé au 19<sup>e</sup> siècle permet également de décortiquer les controverses actuelles (vaccins, réchauffement climatique...), sans rentrer dans des détails éventuellement polémiques

## Un avertissement préalable

Vaste sujet, dont je n'aborderai les aspects purement scientifiques que de manière simplifiée. Pour le reste, je m'en remettrai aux historiens des sciences, avec de larges extraits de leurs écrits.

---

# L'atome, aujourd'hui

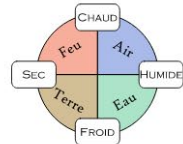
L'atome : une idée ancienne, très longue à s'imposer comme « réalité scientifique »

## Le modèle de l'atome



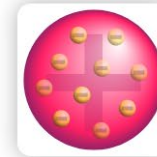
Démocrite

400 av J-C.



John Dalton

1805



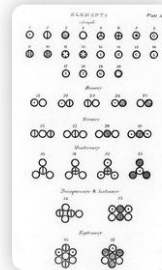
Ernest Rutherford

1911



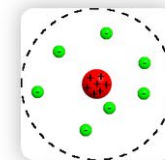
350 av J-C.

Aristote



1903

Joseph John Thomson



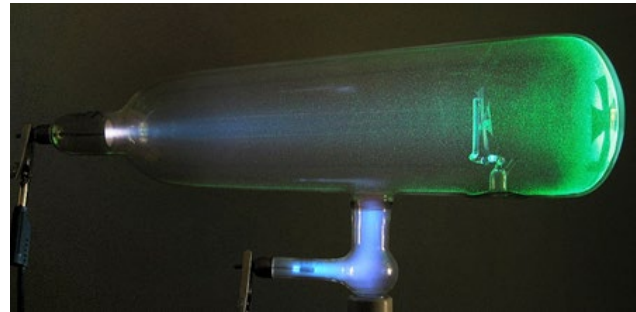
© <https://view.genial.ly/5fc0d1fed342a20d8b8de565>

## La nécessité pour les physiciens d'expliquer leurs observations

**Les lois des gaz** : loi des gaz parfaits, théorie cinétique des gaz  
(relations pression / volume / température; dès la fin du 18<sup>e</sup> siècle)

**La spectroscopie atomique** (1814, invention du spectroscope par Joseph von **Fraunhofer**)

**Les phénomènes de fluorescence, de phosphorescence et les rayons cathodiques**  
(1879, le chimiste et physicien William **Crookes**)



**L'effet photoélectrique** (1887, Heinrich **Hertz**)

**Les rayons X** (1895, Wilhelm Conrad **Röntgen**)

**La radioactivité** (1896, Henri **Becquerel**)

**Le mouvement Brownien** (début 20<sup>e</sup> siècle)

Et d'autres phénomènes...

# L'atome aujourd'hui

Pour expliquer leurs observations, très vite, les physiciens sont dans l'obligation d'introduire la notion d'*atome* (objet purement **conceptuel**, indépendant de toute propriété chimique)

**Au départ : Atome = sphère dure**, de dimension infinitésimale, indivisible, indestructible et se déplaçant de manière aléatoire entre deux collisions



→ Il manque la preuve expérimentale !

## Le mouvement brownien

Le **mouvement brownien** est le mouvement très irrégulier, d'une « grosse particule » immergée dans un liquide, décrit pour la première fois en 1827 par le botaniste Robert Brown en observant les mouvements spontanés de grains de pollen en suspension.

Ce mouvement est aléatoire et, statistiquement, le déplacement global est nul : il n'y a pas de mouvement d'ensemble, contrairement à un vent ou un courant

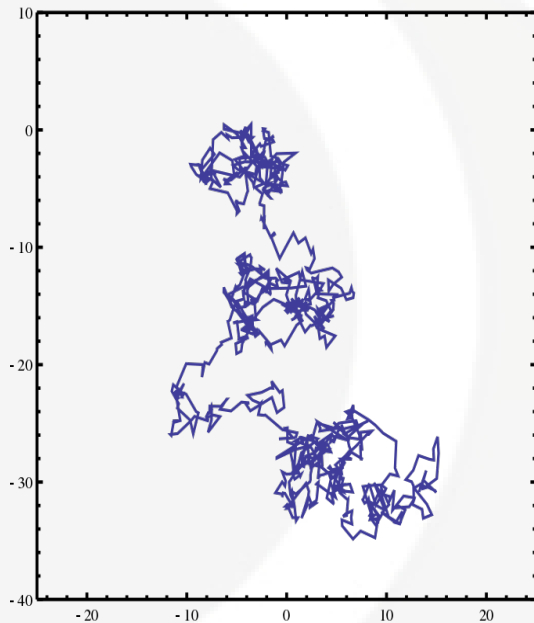
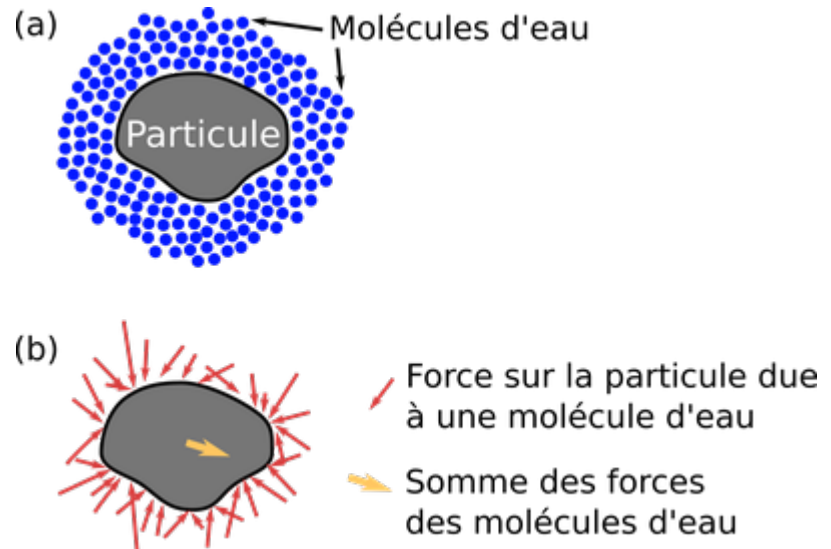
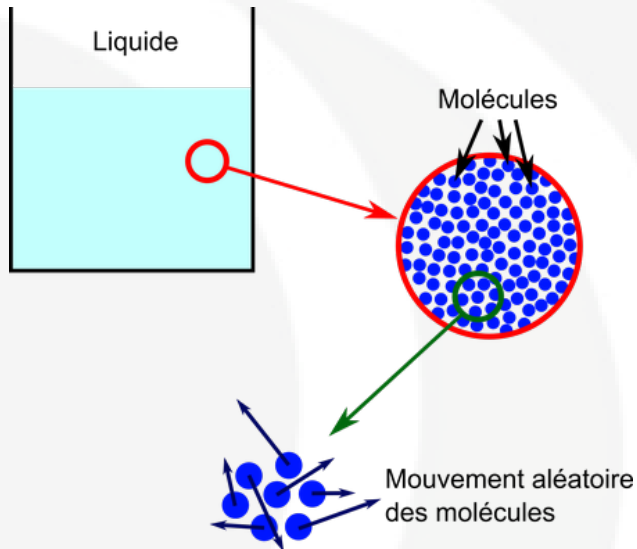


Illustration du mouvement désordonné d'une particule. © domaine public

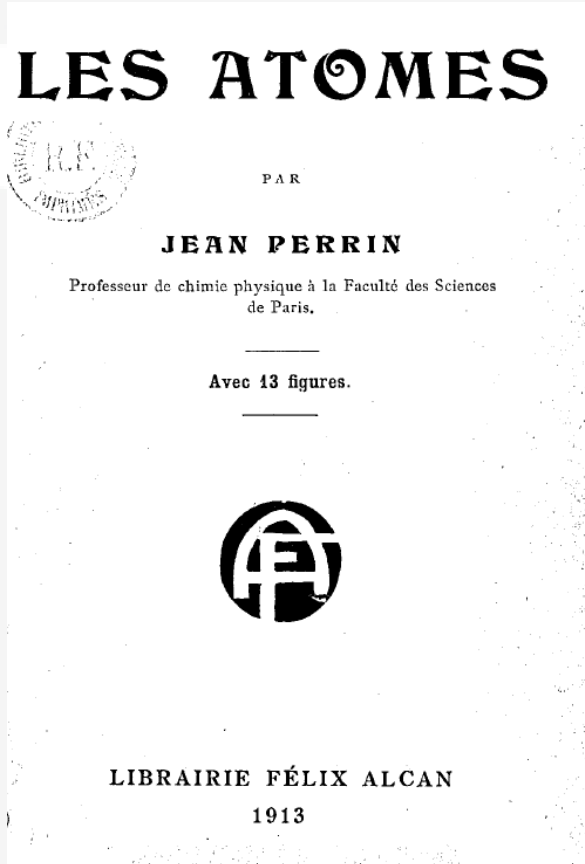
# L'atome aujourd'hui

**Hypothèse centrale des physiciens** : Le mouvement d'agitation de grains (grosses particules) dans un fluide provient du fait que **le fluide est lui-même fait de petites particules**, agitées thermiquement et qui vont rentrer en collision avec les grains. Chaque collision entre une petite particule et le grain conduit à une force aléatoire exercée sur le grain (aléatoire à la fois dans sa direction et dans son amplitude) d'où résulte un petit déplacement dans une direction aléatoire.



NB : Une molécule est un assemblage d'atomes

## Les expériences de Jean Perrin (1870-1942) sur le mouvement brownien



Dans son **livre (1913)**, Perrin écrit : « *Si séduisante que soit l'hypothèse qui place dans l'agitation moléculaire l'origine du mouvement brownien, c'est encore une hypothèse [en 1905]. J'ai tenté (1908) de la soumettre à un contrôle expérimental précis, ..., contrôle qui va nous donner un moyen de vérifier dans leur ensemble les hypothèses moléculaires* ».

Par ses mesures et les calculs associés, **Jean Perrin** apporte la **preuve expérimentale, irréfutable, de l'existence des atomes.**



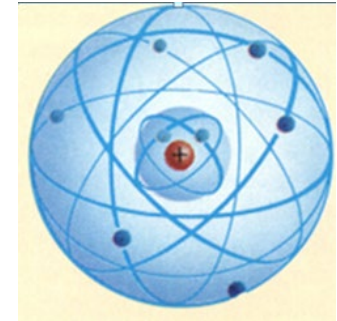
Fig. 6.

## A quoi ressemble un atome ? → bilan au début du 20<sup>e</sup> siècle

**L'atome est** constitué d'une partie chargée positivement, séparable de la partie chargée négativement (→ explication des rayons cathodiques et des expériences de Rutherford).

La partie négative est constituée de particules infiniment petites, appelées **électrons**. L'arrachement de ces électrons et leur accélération est source d'un rayonnement puissant (→ rayonnement X)

**Modèle de l'atome proposé par N. Bohr** en 1913 : un noyau chargé positivement, entouré par des électrons (porteurs d'une charge électrique négative), situés sur des orbites stables, de rayon croissant. Un électron peut passer d'une orbite à l'autre en faisant un saut d'énergie. **L'énergie de l'électron est donc quantifiée !**



Le passage d'une orbite à l'autre permet **d'expliquer les phénomènes d'absorption et d'émission** de la lumière par un atome.

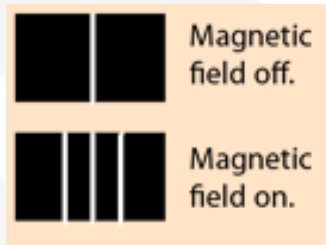
La **quantification** de l'énergie des électrons et celle du rayonnement permet d'expliquer l'effet photoélectrique.

→ Naissance d'une nouvelle physique : la physique **quantique**, indispensable pour caractériser ce qui se passe à l'échelle atomique.

# L'atome aujourd'hui

L'amélioration continue des techniques expérimentales conduit à l'**observation de nouveaux phénomènes**, que le modèle de Bohr ne parvient plus à expliquer.

## Effet Zeeman



1896 : Pieter **Zeeman** (1865-1943) avait découvert que lorsqu'une source de lumière est plongée dans un champ magnétique statique, **ses raies spectrales se séparent en plusieurs composantes**

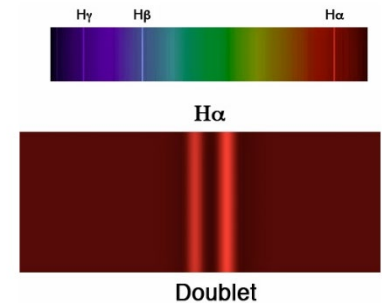
© <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/quantum/zeeman.html>

## Effet Stark

1913 : Johannes **Stark** (1874-1957) découvre que les raies spectrales de l'hydrogène se multiplient lorsque l'atome est placé dans un champ électrique

## Structure fine

1914 : même en l'absence de champ électrique, la raie spectrale  $\alpha$  de l'hydrogène est double et possède donc une « **structure fine** »



© <https://marchenry.org/2014/03/17/structure-fine/>

# L'atome aujourd'hui

- **Le modèle de l'atome est donc complexifié**, avec l'introduction de la **notion de couche électronique**, à la place de celle d'orbite électronique. **Une couche électronique correspond à une valeur de  $n$  donnée** ( $n$ = nombre entier). Pour une même valeur de  $n$ , l'électron peut décrire plusieurs d'orbites, circulaires et/ou elliptiques, correspondant à différentes valeurs des nombres quantiques  $\ell$  et  $m$ . Par ailleurs, chaque électron possède un spin, lequel prend soit la valeur  $+1/2$ , soit la valeur  $-1/2$ .
- **Chaque électron est donc caractérisé par 4 nombres quantiques ( $n, \ell, m$  et  $s$ ).**

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$$

$$-\ell \leq m \leq \ell$$

Chaque couche électronique (correspondant à plusieurs niveaux d'énergie définis par les nombres quantiques  $n, \ell, m$ ) ne peut contenir qu'un nombre maximum d'électrons égal à  $2n^2$

Ce modèle (**modèle de Bohr-Sommerfeld**) est toutefois **confronté à de nouvelles difficultés**, en particulier à partir de la 4<sup>ème</sup> ligne du tableau périodique des éléments (présence des éléments de transition Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn).

- Il fallut attendre la **description quantique complète de l'électron** pour pouvoir comprendre [travaux de **Louis de Broglie** (1892-1987) et de **Erwin Schrödinger** (1887-1961), à la fin des années 1920].

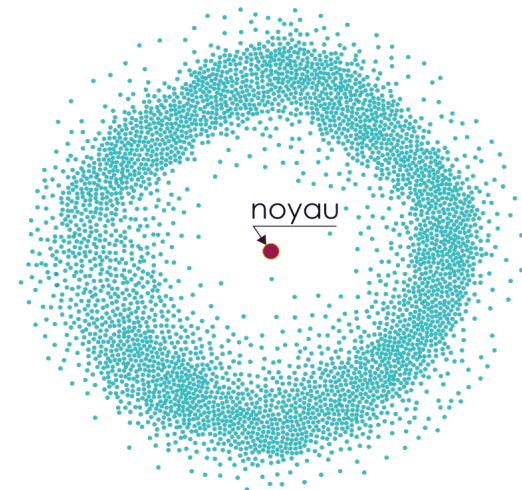
# L'atome aujourd'hui

La notion d'**orbitale atomique** se substitue à celle de couches atomiques.

Une **orbitale atomique** est une **fonction mathématique** qui décrit le comportement ondulatoire d'un électron ou d'une paire d'électrons dans un atome.

Les orbitales atomiques sont représentées l'aide d'isosurfaces, qui délimitent le volume à l'intérieur duquel la **probabilité de présence de l'électron** est supérieure à un seuil donné, par exemple 90 %.

La physique quantique propose donc un modèle de l'atome dans lequel les électrons n'ont pas une trajectoire bien déterminée mais **des régions de l'espace dans lesquelles ils ont la probabilité la plus forte de se trouver**.



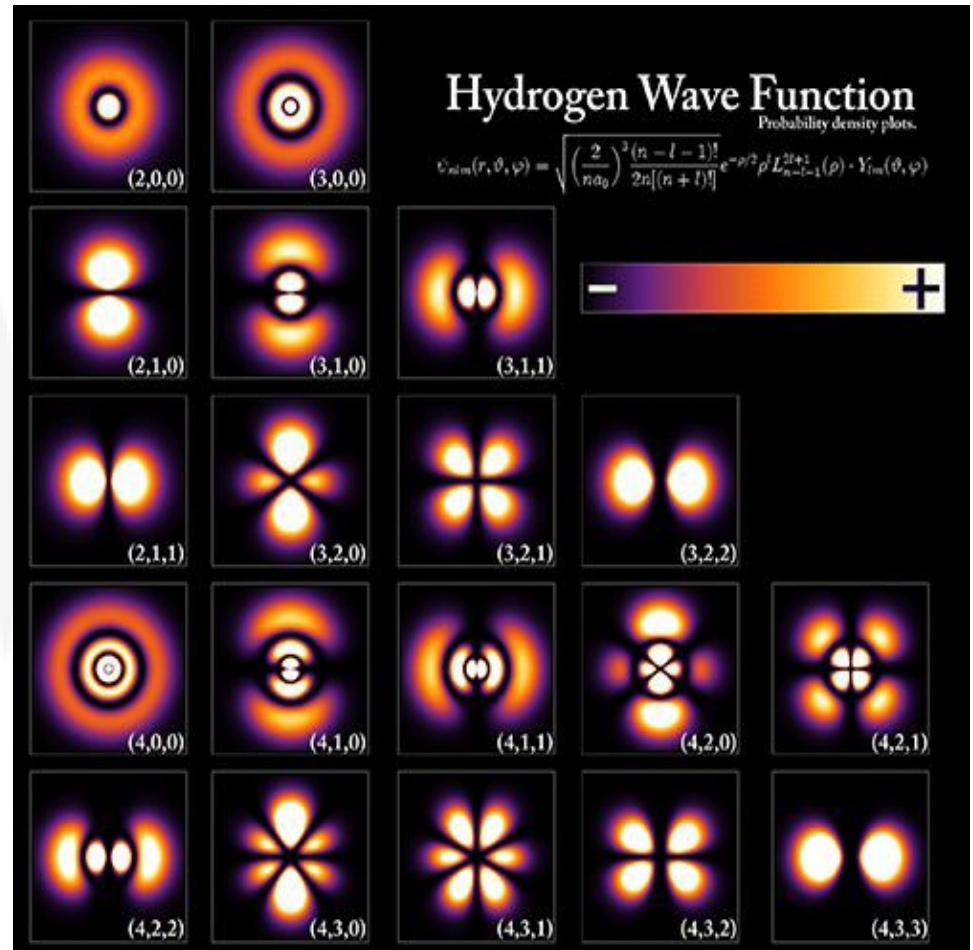
© <https://www.maxicours.com/se/cours/histoire-du-modele-de-l-atome/>

NB : la mécanique quantique est une théorie faisant appel à des notions très abstraites et qui ne s'appliquent (de manière sensible) qu'à l'échelle de l'infiniment petit.

# L'atome aujourd'hui

Ces orbitales atomiques sont repérées par des lettres, dans une nomenclature qui provient du vocabulaire de la spectroscopie : **s** = 'sharp', **p** = 'principal', **d** = 'diffuse', **f** = 'fundamental'

La physique quantique décrit les électrons d'un atome à l'aide des **quatre nombres  $n$ ,  $l$ ,  $m_l$ , et  $m_s$**



<https://vetopsy.fr/mecanique-quantique/nombre-quantique-principal-n.php>

# L'atome aujourd'hui

A partir des années 1930 : **essor de la physique subatomique** (structure du noyau) et de **la physique des particules**

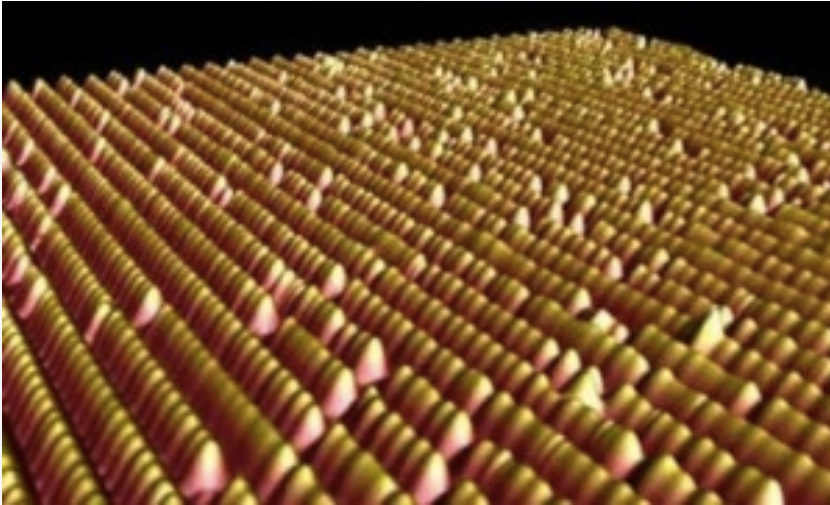
**Congrès Solvay de 1933** : « structure et propriétés des noyaux atomiques ».



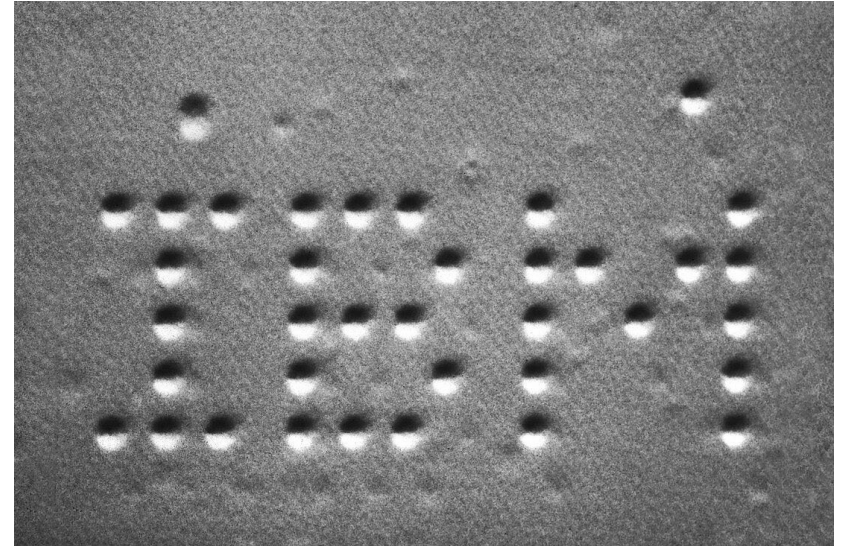
La compréhension de la **structure interne du noyau atomique** conduira à la « domestication » de l'énergie nucléaire, pour le meilleur et pour le pire...

# L'atome aujourd'hui

Aujourd'hui : **Des techniques qui permettent de « voir » les atomes** (microscopie électronique, microscopie à effet tunnel, microscopie à force atomique)



Chaînes d'atomes d'or sur une surface de silicium visualisées par microscopie à effet tunnel [Image obtenue par Corsin Battaglia © FNS]



Atomes de Xenon sur une surface de Nickel, vus en microscopie à effet tunnel (November 1989, IBM)

# L'atome aujourd'hui

## Pièges laser à atomes

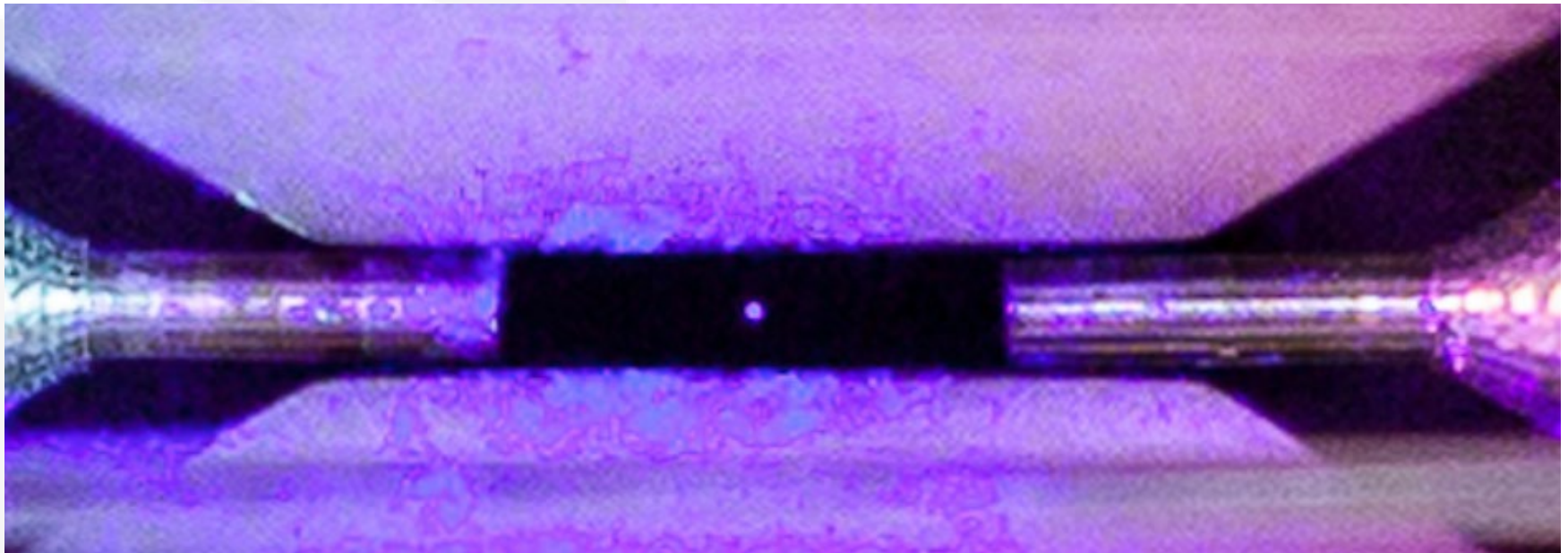
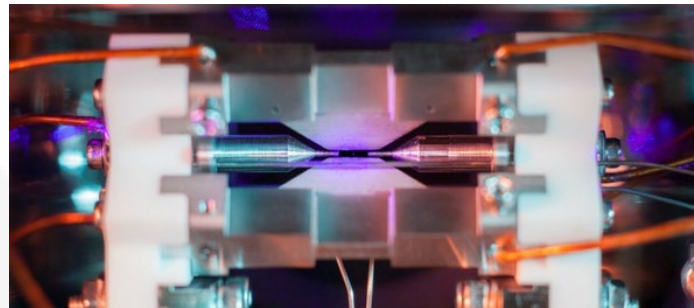


Image d'un atome de strontium métallique maintenu dans des champs électriques entre deux électrodes espacées de moins de 2 mm [© David Nadlinger / Université d'Oxford]. Lorsqu'il est éclairé par un laser de couleur bleue-violette, l'ion de strontium absorbe et réémet des photons rapidement. Avec un appareil photo ordinaire, une pause longue accumule ces grains de lumière en observant à travers une fenêtre de la chambre à ultra-vide qui abrite le piège à ions. La petite tache colorée qui apparaît alors ne montre bien sûr pas la taille de l'atome mais elle signale spectaculairement sa présence

# L'atome aujourd'hui

---

## Un rapide bilan aujourd'hui

Les atomes peuvent désormais être observés par des moyens sophistiqués et les physiciens arrivent même à manipuler des atomes isolés.

**Toutefois, la description précise de l'atome relève encore d'un modèle essentiellement théorique (basé sur la physique quantique).**

Bien que ce modèle ne soit plus aujourd'hui remis en cause, il a **beaucoup évolué pour rendre compte des résultats expérimentaux** obtenus au fil du temps et pour répondre aux exigences des **nouvelles théories** physiques.

Une nouvelle complexité au 20<sup>e</sup> siècle: La physique subatomique (les constituants de l'atome...)

La **notion d'atome** est généralement connue du grand public ; elle est présentée dans l'enseignement secondaire.

**La notion d'atome est essentielle pour la chimie (moderne), mais doit beaucoup aux physiciens et aura mis près d'un siècle avant de s'imposer !**

---

# Retour au 19<sup>e</sup> siècle

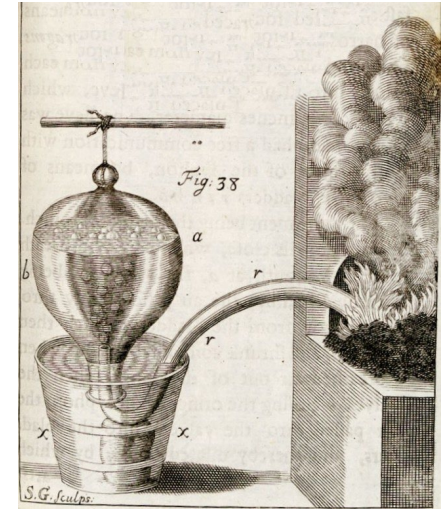
Rq : Quand on replonge dans l'histoire des sciences (et en particulier celle de la chimie), il faut faire abstraction de ce que l'on connaît aujourd'hui → exercice pas toujours facile !

# Un peu avant le 19<sup>e</sup> siècle

## À partir du 17<sup>e</sup> siècle, des avancées techniques très importantes

En **1727**, Stephen **Hales** (1677-1761), chimiste britannique, met au point le principe de la cuve à eau, qui lui permet de récupérer les gaz émis par de nombreuses substances chauffées et de **mesurer le volume de ces gaz**.

La cuve à eau et ses améliorations deviennent rapidement un dispositif précieux pour **la collecte et l'étude des gaz, car il permet d'identifier le gaz produit dans une réaction chimique et de déterminer son volume**.



Montage pour le recueil des gaz [© Wikipedia]



A.L. de Lavoisier © domaine public

**Les travaux d'un géant** : Antoine Laurent de **Lavoisier** (1743-1794), père de la chimie moderne, et son épouse, Marie-Anne Pierrette Paulze (1758-1836).

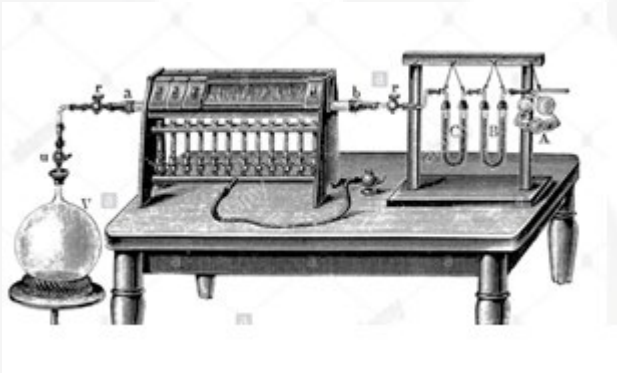
**1783-1785**: Lavoisier démontre de manière irréfutable que l'eau est formée de plusieurs entités : 11 % d'hydrogène et 89 % d'oxygène (en masse).

Lavoisier pose les bases d'une **chimie quantitative**.

## À l'aube du 19<sup>e</sup> siècle...

En 1800, **Allessandro Volta** (1745-1827) met au point la première **pile électrique**, débitant un courant électrique à peu près stable.

→ **Découverte de l'électrolyse : activation d'une réaction chimique (décomposition) par l'électricité**



Le 2 mai 1800, deux chimistes britanniques, William **Nicholson** (1753-1815) et Sir Anthony **Carlisle** (1768-1840) réalisent la **première électrolyse** (celle de l'eau) en utilisant la pile de Volta comme générateur [ $2 \text{H}_2\text{O}(l) \rightarrow 2 \text{H}_2(g) + \text{O}_2(g)$ ]

**Les découvertes s'accélèrent entre la fin du 18<sup>e</sup> siècle et le début du 19<sup>e</sup>, avec l'amélioration des techniques expérimentales (balances, fours, appareils de distillation, cuve à eau ou à mercure pour l'étude des gaz, électrolyse....)**

L'accumulation de ces découvertes (re)pose clairement la **question des constituants « élémentaires » de la matière.**

---

# L'hypothèse des atomes ... le retour !

# Le retour de la théorie atomique...

Les mesures de plus en plus précises que les évolutions expérimentales permettent à la charnière entre le 18<sup>e</sup> et le 19<sup>e</sup> siècles, conduisent à la découverte de lois surprenantes.

## Les lois de proportion

Joseph Louis **Proust** (1754-1826), chimiste français, énonce dès **1794**, **la loi des proportions définies** :

*« Lorsque deux ou plusieurs corps simples s'unissent pour former un composé défini, leur combinaison s'effectue toujours selon un même rapport pondéral. »*



J.L. Proust © domaine public

→ dans l'eau, il y a toujours 11,1 % d'hydrogène ; dans le gaz des marais (méthane), il y a toujours 25 % d'hydrogène, quel que soit le mode d'obtention et d'analyse du composé étudié et quelle qu'en soit la quantité étudiée.

# Le retour de la théorie atomique...

En **1803-1804**, le chimiste anglais, John **Dalton** (1766-1844) réalise l'étude comparée du **gaz des marais** (méthane) et du **gaz oléfiant** (éthylène).

Dalton démontre que les deux gaz sont des composés binaires d'hydrogène et de carbone, dont il détermine les **proportions massiques** respectives :

**gaz des marais** : 25 % d'hydrogène, 75 % de carbone

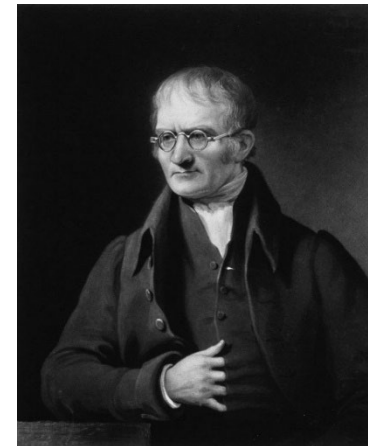
**gaz oléfiant** : 14 % d'hydrogène, 86 % de carbone

Il remarque la « coïncidence » suivante :

$$\frac{75}{25} = 3 \qquad \frac{86}{14} = 6,1$$

Pour une même quantité d'hydrogène, il y a deux fois plus de carbone dans le gaz oléfiant que dans le gaz des marais.

**Énoncé de la loi des proportions multiples** qui stipule que « lorsque des composés différents sont formés des mêmes éléments, les proportions de ceux-ci sont dans des rapports simples »



J. Dalton © domaine public

# Le retour de la théorie atomique...

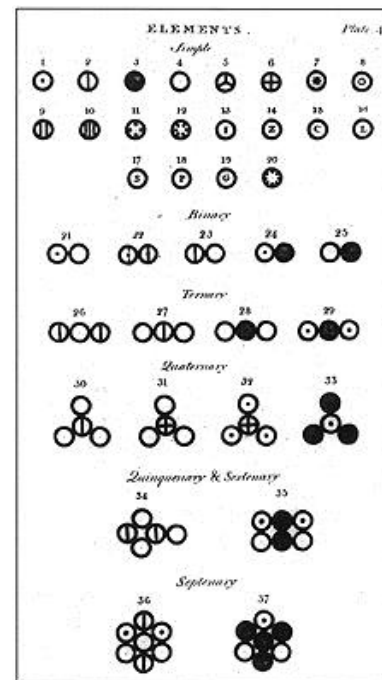
Pour **expliquer ces observations expérimentales**, Dalton ressort de l'ombre la théorie atomique et écrit, le **6 septembre 1803** :

- La matière consiste en petites particules ultimes ou **atomes**
- Les atomes sont **indivisibles** et ne peuvent être **ni créés ni détruits**
- Tous les atomes d'un élément donné sont identiques et ont le même poids invariable
- Les atomes d'éléments différents ont des poids différents
- La particule d'un corps composé est formée d'un nombre fixe d'atomes de ses éléments constitutifs

**Il s'agit de pures hypothèses, mais qui permettent d'expliquer les lois de proportion**

Rq : Dalton utilise le mot « atome » pour désigner la plus petite partie d'un corps simple et le mot « particule » pour désigner une combinaison d'atomes.

Dalton fait connaître ses idées, le **21 octobre 1803**, lors d'une conférence à Manchester, à la Literary and Philosophical Society.



Représentation de quelques atomes et particules par Dalton

# Le retour de la théorie atomique...

---

**Dalton utilise également les atomes pour expliquer quelques observations sur les gaz.** En effet, pourquoi un gaz composé de plusieurs corps (comme l'air dont on savait grâce à Lavoisier qu'il contenait O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>) ne se sépare-t-il pas selon la densité de ses constituants ? Pour Dalton, la seule solution est que ce gaz est un mélange **d'infimes particules toujours en mouvement.**

→ **La matière est constituée d'atomes, caractérisés par un poids bien déterminé**

Dalton s'attache également à peser, précisément, chaque réactif d'une réaction chimique, ainsi que celui du produit de la réaction.

Ex : 1 g d'hydrogène réagit avec 8 g d'oxygène pour former 9 g d'eau.



En 1805, Dalton **fixe le « poids atomique » de l'hydrogène à 1**, ce qui permet de mesurer **des poids relatifs**

→ **Début de la mesure des poids atomiques (relatifs)** = la quantité pondérale qui s'unit avec 1g d'hydrogène pour former la combinaison la plus stable (dans ce système, l'oxygène a un « poids atomique » égal à 8).

## Un peu de physique au milieu de la chimie...

**Problème** : En **1805**, Louis-Joseph **Gay-Lussac** (1778-1850), chimiste et physicien français, constate que lorsqu'on fait réagir de l'hydrogène avec de l'oxygène pour produire de l'eau, **il aussi une proportion définie entre les volumes des deux gaz.**

**1 volume d'oxygène se combine avec 2 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'eau**

Rq : on part de 3 volumes de réactifs pour n'obtenir que 2 volumes de produit de la réaction...c'est très surprenant !

**1 volume d'hydrogène se combine avec 1 volume de chlore pour former 2 volumes d'acide chlorhydrique**

**1 volume d'azote se combine avec 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'ammoniac**

**2 volumes d'azote se combinent avec 1 volume d'oxygène pour former 2 volumes de protoxyde d'azote**

→ **1809**, loi sur les volumes des gaz : « *Non-seulement les gaz se combinent dans des proportions très-simples, comme on vient de le voir, mais encore la contraction apparente de volume qu'ils éprouvent par la combinaison, a aussi un rapport simple avec le volume des gaz, ou plutôt avec celui de l'un d'eux* »

Les résultats de Gay-Lussac mettent donc en évidence une loi de proportionnalité pour les volumes comme les chimistes en avait découvert pour les masses → il faut donc trouver une explication qui soit cohérente avec les **proportions volumiques** Et les **proportions massiques**...

→ **60 années de tâtonnements en chimie !!!**



L.J. Gay-Lussac © domaine public

# Pourtant...

En 1809, Lorenzo Romano Amedeo Carlo **Avogadro**, comte de Quaregna et de Cerrato (1776 – 1856), physicien et chimiste italien prend connaissance de l'article de Gay-Lussac et reçoit la traduction en français du livre de Dalton.

→ **Avogadro s'attache alors à concilier la théorie atomique de Dalton et les résultats expérimentaux de Gay-Lussac.**

En juillet **1811**, Avogadro publie une conclusion cruciale : *l'hypothèse qui se présente la première et qui paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre de **molécules « intégrantes »** dans les gaz quelconques est toujours le même, à volume égal, ou est toujours proportionnel aux volumes.*

2<sup>ème</sup> hypothèse : *il faut supposer que les molécules constituantes d'un gaz quelconque ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction.*

→ les « atomes » de Dalton peuvent se diviser

Ainsi :



L. Avogadro © domaine public

## Loi d'Avogadro

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} = cste$$

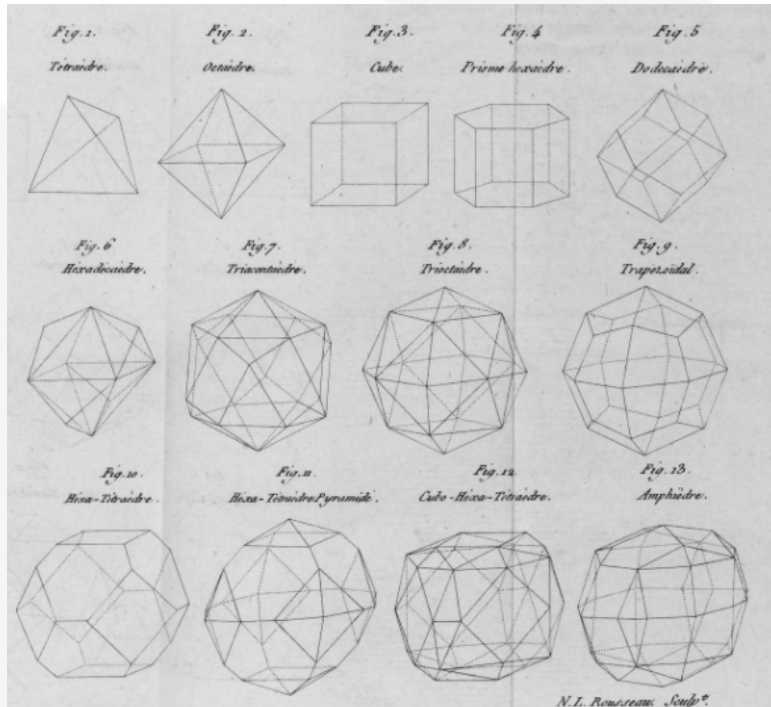
# Pourtant...

## La contribution de André-Marie Ampère (1775-1836)

Mathématicien, physicien, chimiste et philosophe français



A.M. Ampère © domaine public



Dans une publication de **1814**, **Ampère** introduit une **distinction entre atomes et molécules**. Il propose différents arrangements géométriques des atomes dans l'espace (selon des polyèdres réguliers) pour expliquer les propriétés des molécules. Il ajoute enfin (même hypothèse qu'Avogadro, qu'il ne semble pas connaître), que le **nombre de molécules contenues dans un gaz est proportionnel à son volume**.

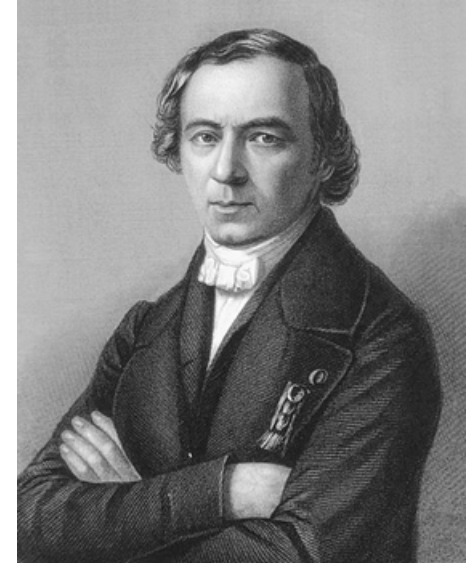
NB: Ces travaux ne suscitent aucun intérêt et Ampère se détourne définitivement de la chimie !

# Une occasion manquée ...

## Les contributions essentielles de Jean-Baptiste Dumas (1800-1884)

Dès ses premières années d'études, Dumas est remarqué par Ampère. En 1832, il succède à Gay-Lussac à la chaire de chimie de la Sorbonne où il aura pour élève Louis Pasteur.

Très vite, Dumas s'intéresse à l'établissement des poids atomiques d'un certain nombre de corps. **Se basant sur l'hypothèse d'Ampère** et les conclusions de Gay-Lussac (il ne cite jamais Avogadro), Dumas **invente une technique de mesure très précises des « poids atomiques » par la mesure des densités de vapeur** qui s'applique à toute substance liquide ou solide vaporisable.



Il entrevoit ainsi une classification périodique des éléments chimiques par leurs masses.

Dumas, d'abord **fervent adepte de la théorie atomique**, écrit en 1828 : « *La théorie atomique telle qu'elle est admise aujourd'hui par le plus grand nombre de chimistes, repose sur des bases tellement simples qu'on peut l'exposer de manière générale en peu de mots... L'atome d'un corps simple est donc la particule très petite de ce corps qui n'éprouve plus d'altération dans les réactions chimiques. L'atome d'un groupe composé, n'est à son tour que le petit groupe formé par la réunion des atomes simples qui le constituent* »

# Une occasion manquée ...

---

Mais, Dumas utilise le même mot « atome » pour ce que nous appelons aujourd'hui atome et molécule.

Ceci qui le conduit à **l'incapacité d'expliquer certains de ses résultats expérimentaux** (phosphore, soufre, arsenic...) qui semblent ne pas obéir à une loi simple de composition des volumes.

→ Dumas finit par **rejeter fermement la théorie atomique.**



Il écrit en 1836 : « Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permises dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste, c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience, elle a voulu marcher sans guide au milieu des ténèbres.

**Si j'en étais le maître, j'effacerais le mot atome de la science, persuadé qu'il va plus loin que l'expérience; et jamais en chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience ! »**

→ En 1840, la plupart des chimistes français a rejoint le courant de pensée anti-atomistes.

---

**Comment faisant-on en  
chimie sans les atomes ?**

**Le système des  
équivalents**

# Les équivalents

**La théorie des équivalents**, créée à la fin du 18<sup>e</sup> siècle par Carl-Friedrich Wenzel (1740-1793) et Jeremias Benjamin Richter (1762-1807), est basée sur la théorie des acides. Richter montre que les quantités de bases nécessaires à la neutralisation du même poids d'acide renferment la même quantité d'oxygène. Par conséquent, il existe un rapport massique entre la quantité d'oxygène et celle d'acide.

La théorie des équivalents est ensuite redéfinie en 1814 par William Hyde Wollaston (1766-1828), qui utilise **la quantité pondérale d'un corps qui s'unit à un gramme d'hydrogène** (par exemple 8 g d'oxygène s'unissent avec 1 g d'hydrogène pour former de l'eau).

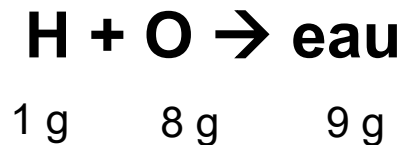
## Une autre réaction :

chlore + hydrogène → acide chlorhydrique

35,4 g      1 g

**L'équivalent du chlore vaut donc 35,4**

**En masse :**



**→ Formule de l'eau : OH**

# Les équivalents

Le chimiste suédois, Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) propose, en **1814**, un nouveau système de référence dans lequel le poids d'un **volume d'oxygène vaut 100**.



En masse :            1 g + 8 g

En équivalent :     $\frac{100}{8}$     100

Dans le cas de l'acide chlorhydrique :    chlore + hydrogène  $\rightarrow$  acide chlorhydrique

En masse :            35,4 g    1 g

En équivalent :     $\frac{3540}{8}$      $\frac{100}{8}$

$\rightarrow$  L'équivalent du chlore est donc égal à 442,5

# Les équivalents

## THÉORIE DES ATOMES

ET  
DES ÉQUIVALENTS CHIMIQUES,  
SUIVIE  
D'UNE TABLE TRÈS-ÉTENDUE.

PAR  
Frédéric Chloron.

DEUXIÈME ÉDITION  
REVUE, CORRIGÉE ET AUGMENTÉE.

1819

PARIS.

BÉCHET JEUNE, LIBRAIRE DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,  
PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE, 4;  
EUG. ANDRÉ, RUE DE SORBONNE, 11.

1839

1° Les corps simples et composés pouvant se combiner en plusieurs proportions entre eux, c'est-à-dire, une même quantité, en poids, d'un corps étant susceptible de se combiner avec des quantités d'un autre corps en rapport simple, l'on s'est vu obligé d'établir pour chaque espèce de corps une unité qui permette de définir facilement telle ou telle combinaison. Cette unité a été appelée *équivalent* ou *proportion chimique*, et l'oxygène pouvant s'unir à tous les corps simples, leur équivalent a été déterminé en cherchant la quantité qui se combine avec 100 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation. Le nombre 100 est appelé *équivalent de l'oxygène*.

2° On s'est écarté de cette règle pour la détermination de l'équivalent du phosphore, de l'arsenic, du sélénium, du silicium, du bore, du molybdène, du tungstène, de l'antimoine.

3° On appelle encore *équivalent d'un corps simple* la quantité qui remplace 100 d'oxygène dans les combinaisons.

4° On appelle *équivalent d'un oxacide* la quantité qui entre dans un sel neutre dont la base contient 100 d'oxygène.

5° On appelle *équivalent d'une base oxydée* la quantité combinée avec un équivalent d'acide dans un sel neutre.

6° On appelle *équivalent de l'ammoniaque* la quantité de cette base qui se combine avec un équivalent d'un oxacide, et remplace un équivalent de base.

7° On appelle *équivalent d'un hydracide* la quantité qui se combine avec un équivalent d'ammoniaque.

Pragmatique, la théorie des équivalents ne suppose **aucune hypothèse** quant à la structure de la matière. Contrairement aux atomes, les équivalents sont en effet basés sur des rapports massiques, mesurables expérimentalement.

# Les équivalents

## Berzelius et l'électricité

Berzelius tente d'expliquer l'action de la pile de Volta sur les composés chimiques.

Berzelius arrive rapidement à la conclusion que **chaque substance comprend une partie électrique positive et une partie électrique négative** que l'action de la pile parvient à séparer.

En se basant sur les travaux de Dalton, Berzelius présente sa **théorie dualistique des combinaisons chimiques : toute combinaison chimique résulte de l'assemblage d'atomes de polarités différentes.**

Ainsi :  $H + Cl \rightarrow HCl$

Cette théorie s'impose rapidement chez la plupart des chimistes.

Pb : cette théorie est totalement incompatible avec l'idée d'Avogadro-Ampère sur la dissociation des « molécules » de gaz.



**En effet, puisque les atomes H sont de même polarité, selon Berzelius, ils ne peuvent pas s'unir**

Pour réconcilier sa théorie avec les mesures de Gay-Lussac, Berzelius invente le **concept d'atomes doubles**, occupant des volumes différents selon les cas (→ hypothèses ad hoc, rejetée par les équivalentistes)

# La problématique au milieu du 19<sup>e</sup> siècle...

---

## Un petit bilan d'étape

Certains chimistes mesurent des rapports de masse, d'autres des rapports de volume pour déterminer les « poids atomiques ». Certains se basent sur l'hypothèse atomiques, d'autres sur la notion d'équivalents.

- Des résultats contradictoires dans de nombreux cas : (ex : l'oxygène, de poids atomique égal à 8 pour les uns, à 16 pour les autres !)
- La théorie des équivalents, basée sur l'observation (et donc, appréciée de nombreux chimistes), apparaît de plus en plus comme un « bricolage » au cas par cas en chimie organique, alors que l'hypothèse atomique paraît plus problématique en chimie minérale...

En 1860, Friedrich August Kekulé von Stradonitz (1829-1896) recense **dix-neuf façons d'écrire l'acide acétique !**

→ **Frein considérable aux collaborations internationales et, donc, au développement de la chimie.**

**Ce qui manque toujours, c'est la distinction nette entre atome et molécule.**

→ Kekulé et Karl Weltzien (1813-1870) organisent alors le premier congrès international de chimie de Karlsruhe en septembre 1860, afin de mettre un peu de rationalité dans la chimie.

D'emblée, certains chimistes confirmés refusent d'y participer tels Justus Liebig (1803-1873) et Friedrich Wöhler (1800-1882)

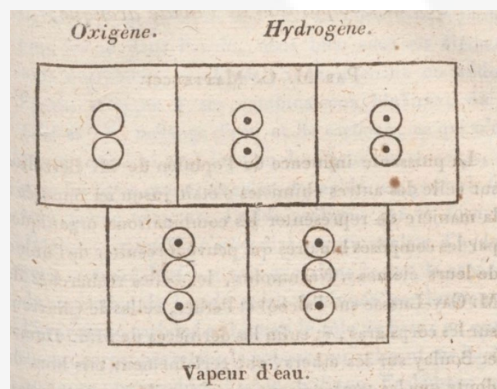
# Pourtant : un autre chimiste ignoré...

## Un (quasi)inconnu du grand public

Antoine Marc Augustin **GAUDIN** (1804-1880), chimiste, élève de Dumas et Ampère. Calculateur au bureau des longitudes pour gagner sa vie, il est surtout connu pour être l'un des pionniers de la photographie avec son frère Alexis Gaudin, en perfectionnant les procédés mis au point par Daguerre et en tenant boutique à Paris.



A.Gaudin © domaine public



© Gaudin, Annales de chimie et de physique, 1833

En **1833**, Gaudin est l'un des premiers chimistes français à expliquer clairement pourquoi il faut faire une distinction entre atome et molécule, **sur la base de calculs rigoureux** « Nous établirons une distinction bien tranchée entre les mots *atome* et *molécule*, et cela avec d'autant plus de raison, que, **si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction. Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.** »

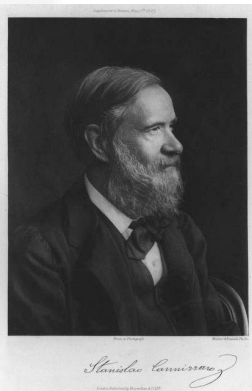
Si elle avait été mieux connue, cette contribution de Gaudin aurait fait gagner un temps précieux à la chimie française ...

# Le retour de la théorie atomique...

## Le congrès de Karlsruhe (3 au 5 septembre 1860)

Réunion d'environ 120 à 140 chimistes pour **discuter des notions d'atomes, molécules, équivalents et de masse atomique.**

[57 Allemands, 21 Français, 17 Anglais, 7 Autrichiens, 7 Russes et Polonais, 6 Suisses, 4 Suédois, 3 Belges, 2 Italiens, 1 Espagnol, 1 Portugais, 1 Mexicain ...]

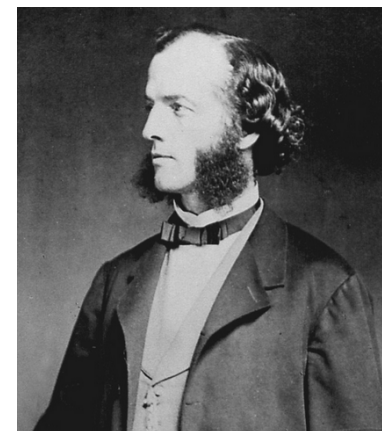


**Aucune conclusion tranchée** ne sortit de ce congrès mais la contribution du chimiste italien Cannizzaro (1826-1910) y fut particulièrement remarquée.

Reprenant le travail d'Avogadro, Cannizzaro fait clairement la distinction entre **poids moléculaire et poids atomique** pour les éléments gazeux, en reconnaissant la possibilité de l'**existence des molécules diatomiques** ( $O_2$ ,  $N_2$ ...).

Globalement, **la théorie atomique en sortit gagnante**, en particulier en Allemagne, où elle avait déjà de nombreux partisans. Côté français, Dumas ne fut guère convaincu, pas plus que Wurtz qui refusa d'admettre la démonstration de Cannizzaro parce qu'elle se basait sur des lois de la physique !

Rq : Le congrès de Karlsruhe auquel il participa, **conduisit le chimiste russe, Mendeleïev, à travailler en profondeur sur une classification des éléments chimiques.**



*Friedrich August Kekulé*

---

# En France, un combat de géants

## En France...

---

Alors que **le reste du monde abandonne la théorie des équivalents**, pour utiliser la théorie atomique, après le congrès de Karlsruhe, **le débat se polarise en France**, entre tenants de l'une et défenseurs de l'autre.

Ce débat, violent, s'inscrit **dans le contexte philosophique du positivisme** défendu par Auguste Comte (1798-1857), puis il est rapidement percuté par les conséquences de la guerre de 1870 et la défaite française face à la Prusse.

Comte affirme que l'esprit scientifique est destiné, par les progrès inexorables de l'esprit humain, à remplacer les croyances théologiques et les explications métaphysiques. Il fonde ainsi le **positivisme scientifique qui s'en tient aux relations entre les phénomènes et ne cherche pas à connaître leur nature intrinsèque.**



Auguste Comte en 1849 © domaine public

Ce combat est, en particulier, **incarné par deux chimistes de grande renommée**, et mêle querelle scientifique, carriérisme et ambitions politiques.

### Charles-Adolphe WURTZ (1817-1884)

Médecin de formation, Wurtz devient l'un des **plus grands chimistes organiciens du 19<sup>ème</sup> siècle**. On lui doit la découverte du glycol.

Doyen de la Faculté de médecine de Paris de 1866 à 1875

Professeur de chimie organique à la faculté des sciences de Paris (1875)

Membre de l'Académie de médecine, section chimie (1856), puis président (1871)

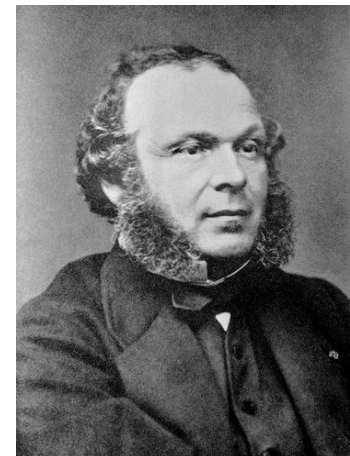
Membre de l'Académie des sciences (1867), dont il sera président en 1881

Maire du VII<sup>e</sup> arrondissement de Paris (1875-1881)

Sénateur inamovible en 1881.

Élève de Dumas, pour lequel il éprouve une réelle admiration, et auquel il devra son ascension académique, **Wurtz devient pourtant, le principal défenseur de la théorie atomique en France**. Une vingtaine de ses élèves seront également des ardens défenseurs de la théorie atomique.

Membre, comme la quasi-totalité de ses élèves, de la jeune Société chimique de France (qu'il préside à 3 reprises), Wurtz fait du bulletin de la société **un outil de diffusion de la théorie atomique**. Ainsi, en 1869, par exemple, dans les pages de ce bulletin, 25 étrangers et 23 Français utilisent la notation équivalentiste, alors que 191 étrangers et 22 Français utilisent la notation atomique.

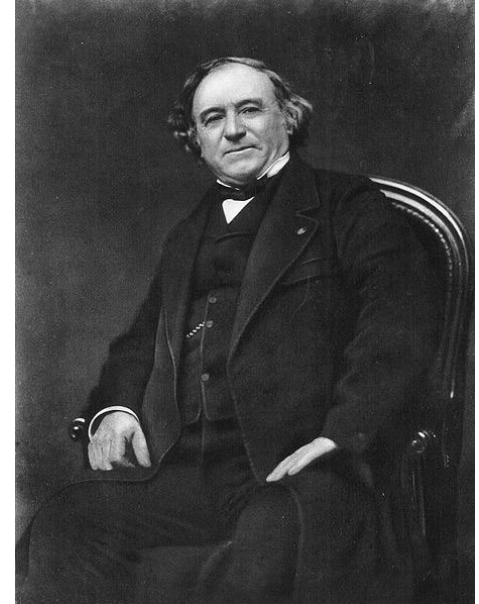


© domaine public



### L'influence politique de Dumas ...

À partir de 1848, les activités de Dumas se tournent plus « au service de son pays » qu'au service de la science. Il est élu à l'Assemblée nationale législative (député du Nord), et nommé ministre de l'Agriculture et du Commerce par le Prince président (jusqu'en janvier 1851). Sous le Second Empire, il est sénateur (26 janvier 1852), membre du Conseil municipal de la ville de Paris (1854) vice-président, puis président en 1859. Président de la Commission des monnaies et médailles (1867). De 1853 à 1868, il occupe le poste d'inspecteur général de l'enseignement supérieur pour les sciences. Vice-président du conseil impérial de l'instruction publique jusqu'en 1864, puis vice-président du Conseil supérieur de perfectionnement pour l'enseignement supérieur spécial. Secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences à partir de 1868.



J.B. Dumas © domaine public

**→ Entre 1850 et 1880, rien ne peut se faire en chimie sans l'approbation de Dumas !**

Selon ses détracteurs, Dumas est un personnage ambigu, glacial ou extrêmement chaleureux et qui « connaît admirablement la règle du jeu de la réussite universitaire et de la réussite tout court, il est puissant et il fréquente les puissants du jour ».

### Henri Sainte-Claire Deville (1818-1881)

1845-1851 : 1<sup>er</sup> doyen de la faculté des sciences de Besançon

1851 : nommé maître de conférences à l'École normale supérieure.

1852 : nommé également professeur de chimie à la Sorbonne.

1861 : entre à l'Académie des Sciences (minéralogie)

D'importants travaux sur les métaux ; « découverte » de l'aluminium et du platine.

Thermochimie : Mise en évidence de la "dissociation" ou décomposition thermique partielle de composés gazeux tels que l'eau, les oxydes de carbone (réactions d'équilibre chimique)



Grand ami de Pasteur, dont il partage l'acharnement à rechercher la vérité scientifique par l'expérience.

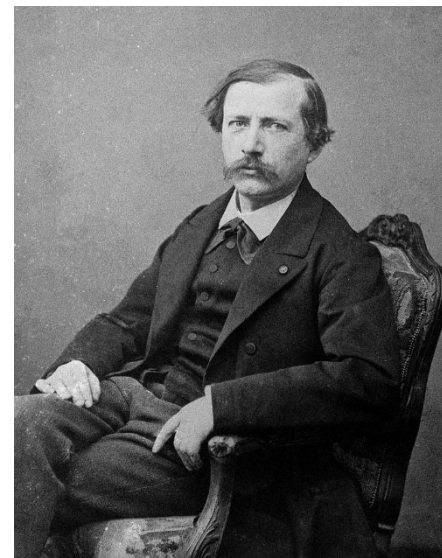
1867 : « *L'hypothèse des atomes, [...], des forces de toute sortes [...] sont de **pures inventions de notre esprit**, [...] des mots auxquels nous prêtons une réalité. Toutes ces hypothèses, toutes ces abstractions ne sont heureusement pas indispensables. »*

1880 : « *Je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, ni les forces, ni les états particuliers de la matière, **refusant absolument de croire à tout ce que je ne puis ni voir, ni même imaginer** ».*

### Marcelin BERTHELOT (1827-1907)

Né à Paris, fils d'un médecin, il devient docteur ès Sciences en 1854. Remarqué par Dumas, il est nommé **professeur de chimie organique à la Faculté de Pharmacie de Paris en 1859 (jusqu'en 1876)**. En 1865, il devient titulaire d'une chaire de chimie organique au Collège de France.

Un peu touche à tout, Berthelot **publie plus de mille deux cents mémoires**, rapports ou notes et plusieurs ouvrages dont « *La chimie organique fondée sur la synthèse* » en 1860, qui eut un retentissement considérable.



Membre de l'Académie de médecine (1863), de l'Académie des sciences (en 1873, en section de physique, après deux échecs en section de chimie), de l'Académie française (1900).

Inspecteur général de l'Enseignement supérieur (1876), pour les sciences ;

Sénateur inamovible en 1881 ;

Ministre de l'Instruction publique et des Beaux-Arts (1886—1887) ;

Ministre des Affaires étrangères (1895—1896)

Membre du Conseil supérieur de l'instruction publique (1880)

Élu à l'Académie française (1900)

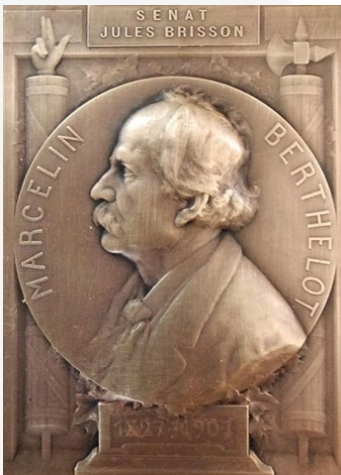
Après la disparition de Dumas (1884), Berthelot devient **incontournable** pour qui souhaite occuper un poste académique en chimie.

## En France...

### **1901 : jubilé de sa première publication (1850).**

La cérémonie officielle se déroule dans le grand amphithéâtre de la Sorbonne, le 24 novembre, en présence du président de la République, Émile Loubet, et de toutes les personnalités des divers corps constitués et académiques, et de nombreuses délégations étrangères. **On ne tarit pas de louanges envers le savant.**

Marié à Sophie Naudet, Berthelot avait toujours affirmé qu'il ne lui survivrait pas. Celle-ci mourut le 18 mars 1907, à 17h, dans les bras de son mari, quelques minutes avant que lui ne s'effondre à son tour.



**1907 : obsèques nationales**, le 25 mars 1907, **au Panthéon**. La famille refusant que Berthelot soit séparé de son épouse, celle-ci fut la 1<sup>ère</sup> femme à entrer au Panthéon. Un comité se constitue qui lance une souscription internationale pour l'édification d'un monument à la gloire de Berthelot. Il est par ailleurs décrété que toutes les années en 7 célébreraient Berthelot.

### Un immense savant (?)

Berthelot est reconnu pour sa capacité de travail hors du commun, son sens aigu de l'organisation, sa culture très étendue dans de nombreux domaines (sciences, philosophie, littérature). Ses travaux expérimentaux en calorimétrie ont marqué l'histoire de la chimie.

« *Un des plus grands savants de tous les temps* » [W. Nernst]

« *Berthelot a éclairé une partie des mystères de la création* » [H. Poincaré]

Pour Berthelot, la méthode scientifique, et non le rêve, doit diriger le savant. L'expérience, et elle seule, doit conduire à la vérité. **Il ne faut retenir en science que les faits démontrés.**

### Un personnage contesté (surtout après sa mort...)

Berthelot fut très critiqué après sa disparition. On lui reprocha son népotisme, son autoritarisme, un dirigisme dans les recherches effectuées par ses collaborateurs, une propension à minimiser l'apport des autres savants à ses propres recherches, son orgueil démesuré, et son amour des honneurs.

Un exemple : sa théorie sur les échanges de chaleur dans les réactions chimiques fut vivement mise en défaut par le jeune physicien Pierre Duhem (1861-1916) en 1884, ce qui valut à ce dernier de voir sa thèse refusée, fait rarissime !

## En France...

Berthelot avait, en effet, posé le principe que les seules réactions chimiques spontanées étaient celles dégageant de la chaleur (réactions « exothermiques »). Il y avait consacré 15 années de recherche et 200 mémoires, entre 1864 et 1879. À l'inverse, il stipulait qu'une réaction chimique qui absorbe de la chaleur devait nécessairement être provoquée.



1884 : En se basant sur les travaux de Gibbs (1876), Duhem (25 ans) montre que la notion d'entropie s'applique également en chimie. Ainsi, une réaction chimique, est pilotée par l'**énergie libre**.

$$F = U - TS$$

Énergie libre

Une transformation à V et T constants ne peut s'effectuer qu'avec une diminution de l'énergie libre.

Duhem explique ainsi les « réactions endothermiques » spontanées, dynamisant l'œuvre de Berthelot.

Finalement, Duhem soutiendra, en 1888, une thèse en mathématiques, sur la théorie du magnétisme, afin de pouvoir enseigner dans le supérieur. Mais il n'aura jamais de poste à Paris (il sera nommé à Lille, puis à Bordeaux) !

Brillant physicien, Duhem rejeta cependant la théorie atomique, puis la relativité !

NB : Par ailleurs, partisan de l'extrême-droite, nationaliste, antisémite, antirépublicain, catholique intégriste, Duhem fut rapidement tenu en marge de la communauté scientifique.

### Quelques avis de Duhem sur Berthelot

« **Monsieur Berthelot est tout puissant dans les sciences françaises** [...]. Un journal indépendant de Monsieur Berthelot est introuvable en France » (P. Duhem, 1893)

« ... son prodigieux talent d'expérimentateur, son infatigable activité semblait prédestiner M. Berthelot à la construction de cette mécanique chimique qui demandait à la fois un théoricien et un expérimentateur [...]. Son mauvais génie le poussa à s'attacher à la doctrine condamnée, à la défendre contre les attaques des idées nouvelles; **à cette tâche stérile et ingrate, il employa toute son ingéniosité, tout son temps, tout son labeur**, tout le temps et tout le labeur des collaborateurs nombreux et actifs qu'il eut le rare bonheur de rencontrer... » (P. Duhem, 1897)

« Monsieur Berthelot [...] **se déclara l'adversaire des doctrines et des notations nouvelles ; il employa sa grande autorité à les arrêter à la porte de nos Facultés, de nos Écoles, de nos Lycées...** » (P. Duhem, 1897)



### Quelques avis sur Berthelot

Berthelot s'est également intéressé à l'électrolyse, avançant des idées qui seront moquées par les électrochimistes (étrangers).

Heinrich Danneel, chimiste allemand, écrit ainsi (en 1903) :

« ... J'ai lu avec un profond regret la note de M. Berthelot, non seulement pour l'auteur lui-même, mais encore pour l'Académie des Sciences qui, en permettant cette publication, a semble reconnaître pour nouvelle la « découverte » de M. Berthelot... »

« [...] la loi d'additivité de M. Berthelot se déduit directement de la relation obtenue par Nernst, dans le cas des piles de concentration, une quinzaine d'années auparavant [...], **de toutes façons, les mesures de Berthelot sont fausses** puisque les électrodes qu'il a utilisées ne sont pas réversibles. [...] l'on chercherait vainement un électrochimiste qui, dès son premier semestre d'études, ne connaisse pas la loi nouvelle de M. Berthelot »

« Si M. Berthelot avait fait cela [...] il aurait économisé un temps précieux qu'il a gâché dans ces dernières années avec ses mesures électrochimiques. Pour s'en convaincre, une fois pour toutes, il n'a qu'à se reporter soit à un Traité d'électrochimie (Lupke, Arrhenius, Le Blanc, Haber, Hollard, etc.) soit à un Traité de chimie théorique (Nernst, Ostwald). Il aurait alors abandonné ses expériences de vérification du malheureux principe du travail maximum dont la paternité du reste revient au danois Julius Thomsen comme *Le Moniteur Scientifique* le rappelait encore récemment avec M. P. Duhem ; et comme on le sait bien en Allemagne où on le désigne presque toujours sous le nom de « *Thomsen'sche Regel*. »

## Louis Pasteur

En 1863, Berthelot obtient la charge d'un cours de chimie organique au Collège de France, alors que Balard (1802-1876) y est encore titulaire de la chaire de chimie. Ce « doublon » fait immédiatement réagir Pasteur, qui écrit à l'Académie des sciences, avec copie au Ministre de l'instruction publique :

*« J'ai appris, tout à fait occasionnellement qu'il était question de la création d'une chaire de chimie organique au Collège de France et que cette chaire était destinée à M. Berthelot. Permettez-moi de vous présenter à ce sujet quelques observations pleines de franchise. Comme savant, j'applaudirais de toute cœur à cette institution, mais je blâmerais sans réserve, la désignation, par avance, de la personne qui devrait en recueillir le bénéfice. [...] aujourd'hui, quel but poursuit-on ? Celui de créer une deuxième chaire de chimie organique et une deuxième fois pour M. Berthelot seul, à l'exclusion de tout autre [...]. Mais pourquoi donc ceux qui croiraient avoir des titres à la remplir ne pourraient-ils pas être admis à les faire valoir, et ceux-là surtout qui, ainsi que moi, attendent depuis six ans sans impatience que nos maîtres nous laissent la carrière ouverte dans l'enseignement ? »*



## En France...

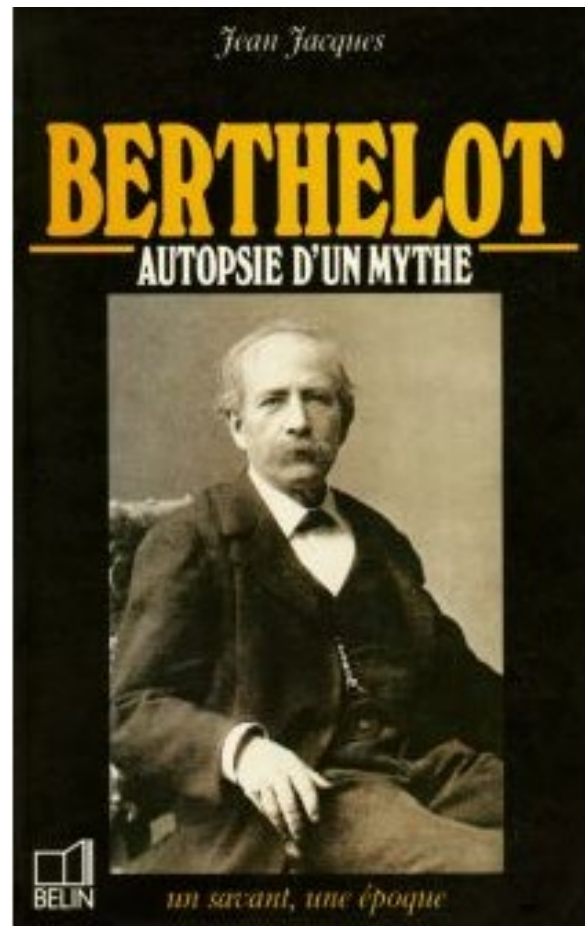
Dans une lettre adressée à Dumas, seul, Pasteur est moins diplomate !

« [...] n'est-ce pas chose inouïe que la création à deux reprises d'une même chaire pour le même savant à quelques années d'intervalle ? **Quelles sont donc ces idées nouvelles en chimie organique qui exigent pour être divulguées suffisamment deux chaires de haut enseignement ?** On nous avait fait pressentir, il y a peu d'années, une révolution de la science par l'apparition de ces deux volumes énormes de "Chimie organique fondée sur la synthèse". **Jamais ouvrage n'a été plus vite oublié !** Je ne vois dans tout ceci qu'une des manifestations de cette école, impatiente et dangereuse, personnifiée dans les noms de MM. Renan, Taine, Littré, etc. C'est M. Renan qui a fait la chose et qui a eu l'habileté de la faire signer par les membres de l'Académie des Sciences. »

Pasteur et Berthelot s'opposeront vivement l'un à l'autre, quelques années plus tard, sur la question de la fermentation alcoolique (14 notes dans les Comptes rendus de l'Académie des sciences, entre juillet 1878 et février 1879).

« [...] c'est ici que s'établit nettement, dans le débat actuel, la grande différence de nos méthodes respectives et de notre logique. **J'ai la prétention de faire des inductions, tandis que mon confrère [Berthelot] fait des hypothèses.** »

## Une lecture instructive



Quelques opinions de Berthelot sur la théorie atomique :

« [...] le système (atomique) est fondé tout entier sur ces trois hypothèses. Si elles ne sont pas vérifiées (et les faits exposés semblent les contredire), **il ne reste plus qu'un roman ingénieux et subtil et de nouvelles conventions de langage.** »

« **Je ne veux pas voir la chimie dégénérer en religion.** Je ne veux pas que l'on croie à l'existence réelle des atomes comme les chrétiens croient à la présence réelle de Jésus-Christ dans l'hostie consacrée. »

Préface du *Traité élémentaire de chimie organique* (réédition de 1881)

« **On a conservé la notation des équivalents [...].** Elle a été consacrée par les fondateurs de la chimie organique, et elle nous paraît la plus rigoureuse ; l'ignorance de cette notation offrirait d'ailleurs le grave inconvénient de mettre les élèves dans l'impossibilité de lire la plupart des mémoires fondamentaux de cette science. [...] Nous n'avons pas cru devoir adopter la notation atomique, la regardant comme moins correcte [...]

Cependant, ces réserves faites, il n'en est pas moins vrai qu'un grand nombre de mémoires et d'ouvrages importants sont écrits aujourd'hui dans la notation atomique; c'est pourquoi nous avons jugé utile d'exposer les principes de cette notation [...]. Les élèves prendront ainsi connaissance des deux systèmes de notation. »

## Débat à l'Académie des sciences, en 1877, entre défenseurs de la théorie atomique et défenseur de la théorie des équivalents

C. R. Acad. Sci. Paris, t. 323, Série II b, p. 421-424, 1996

CHRONIQUE DE LA CHIMIE  
HISTORY OF CHEMISTRY

### Atomes et équivalents devant l'Académie des Sciences

Notation: atomic or equivalent-based?  
The debates raged at the Académie des Sciences

Nathalie PIGEARD et Ana CARNEIRO

Wurtz d'un côté, Berthelot et Sainte-Claire Deville de l'autre, s'affrontent à coups de résultats d'expériences et d'arguments philosophiques.

→ 14 notes dans le volume 84 des *Comptes rendus*.

Troost et Louis, p. 708-711, Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables

Sainte-Claire Deville, p. 711, À propos de la Note de M. Troost

Wurtz, p. 978, Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère

Sainte-Claire Deville, p. 1108, Sur la loi des volumes de Gay Lussac

Wurtz, p. 1183, Sur la loi des volumes de Gay-Lussac, réponse à M. Sainte-Claire Deville

Berthelot, p. 1189, Réponse à une Note de M. Wurtz, relative à la loi d'Avogadro et à la théorie atomique

Sainte-Claire Deville, p. 1256, Sur les densités de vapeur

Wurtz, p. 1262, Recherches sur la loi d'Avogadro

Wurtz, p. 1264, Sur la notation atomique, Réponse à M. Berthelot

Berthelot, p. 1269, Atomes et équivalents. Réponse à M. Wurtz

**Fizeau**, p. 1274, Observations relatives à une communication de M. Berthelot

Berthelot, p. 1275, Réponse à M. Fizeau

Wurtz, p. 1347, Sur les densités de vapeur, Réponse à M. Sainte-Claire Deville

Wurtz, p. 1349, Sur la notation atomique, Réponse à M. Berthelot

Berthelot, p. 1407, Sur la notation de M. Berzelius.

## En France...

Le débat démarre avec une communication de Louis Troost (1825-1911), collaborateur de Sainte-Claire Deville, sur les substances vaporisables, à laquelle Deville ajoute ses propres conclusions en affirmant que les résultats de Troost contredisent, de manière évidente, les prévisions basées sur la théorie atomique.



Wurtz répond vertement à Sainte Claire Deville : « *Notre éminent confrère a pris occasion d'un travail de M. Troost pour diriger une attaque en règle contre la loi d'Avogadro et d'Ampère [...]. J'ai répété ces expériences en me plaçant dans les mêmes conditions que M. Troost et en évitant, autant que possible, l'introduction d'eau [...].* En réalité, **Wurtz démontre que le travail expérimental de Troost était entaché d'une erreur de manipulation et que, par conséquent, ses conclusions étaient fausses !**

Sainte Claire Deville reprend : « *M. Wurtz a publié une note [] qui est une réponse à quelques observations que j'avais ajoutées à un Mémoire de M. Troost [...]. Je suis très heureux que mon savant confrère ait posé devant l'Académie **une question que je ne croyais plus litigieuse**, mais à laquelle son talent et son autorité donnent une importance nouvelle. **Je la discuterai donc, en portant le débat sur un terrain où peuvent se rencontrer sans se froisser et en s'éclairant mutuellement des hommes de travail et des amis de la Science.** Il est certain que je comprends tout autrement que mon éminent confrère ce que nous appelons la loi des volumes de Gay-Lussac [...] **L'énoncé donné par M. Wurtz de ce qu'il appelle loi d'Avogadro est une simple hypothèse qui n'a aucun sens, en dehors de la loi de Gay-Lussac...** »*

## En France...

Wurtz répond : « M. Sainte-Claire Deville fait remarquer que nous comprenons différemment ce que nous appelons la loi des volumes de Gay-Lussac. Cela est certain. **Nous différons complètement [...]. Sous le même volume gazeux, l'hydrogène, l'oxygène, l'ozone, l'azote, le chlore, la vapeur de soufre à 500 degrés, la vapeur de soufre à 1.000 degrés, les vapeurs de phosphore, d'arsenic, de mercure, de cadmium renferment le même nombre de molécules, mais non le même nombre d'atomes élémentaires [...]** Il résulte de la discussion qui précède que le système des équivalents chimiques, qui a prévalu vers 1840 sur la notation atomique de Berzelius, n'a tenu aucun compte des découvertes de Gay-Lussac sur les combinaisons de gaz entre eux, et que le maintien du principe de l'équivalence dans la notation chimique ramènerait la Science aux temps de Dalton, de Wollaston et de Richter. **Ce serait un anachronisme, mieux encore un recul, et la Science ne recule pas.** »

Berthelot intervient : « La Note que vient de lire notre savant confrère me paraît réclamer une réponse de la part **des personnes qui, comme moi, sont restées fidèles au langage des équivalents, et opposées à la notation atomique.** Je le remercie de nous avoir fourni l'occasion publique de nous expliquer nettement à cet égard. Je dois déclarer d'abord que, dans mon opinion, **cette question n'a pas l'importance extrême que semble y attacher notre éminent confrère [...].**

Je veux parler de la confusion qui tend à s'établir entre le **mot loi** et le **mot hypothèse**. Par exemple, **Avogadro et Ampère ont énoncé une hypothèse et non une loi** en disant : Tous les gaz renferment le même nombre de molécules sous le même volume. **En réalité, nous ne voyons pas les molécules, et nous n'avons aucun moyen connu pour les compter [...]** Qui a jamais vu, je le répète, une molécule gazeuse ou un atome ? **La notion de la molécule est indéterminée, au point de vue de nos connaissances positives ; tandis que l'autre notion, celle de l'atome, est purement hypothétique [...]** Attribuer à ces hypothèses leur véritable caractère, ce n'est point faire reculer la Science, c'est-à-dire abandonner des vérités acquises; mais c'est permettre aux savants, allégés d'un bagage superflu, de s'avancer avec plus de certitude dans la recherche des lois réelles de la Mécanique moléculaire

Deville reprend : « [...] **Sachant la profonde et affectueuse estime que je professe pour le talent et le caractère de mon éminent confrère Wurtz**, ayant eu le bonheur de donner à mon savant ami M. Berthelot l'occasion d'exprimer d'une manière si brillante ses idées sur cette importante question, l'Académie me pardonnera de l'occuper si longtemps **de ce que je crois être la vérité et la doctrine rigoureuse de notre Science dans le présent comme dans l'avenir.** »

Wurtz ne lâche rien : « Je demande la permission de discuter devant l'Académie la valeur des arguments que M. Berthelot a opposés dans sa dernière communication à la notation et à la théorie atomiques. Il a essayé d'abord de réfuter les considérations que j'avais invoquées à l'appui de cette thèse, que les atomes des corps simples peuvent s'unir entre eux. Il qualifie cette thèse d'idée «mystique». **Si mystique qu'elle puisse lui paraître, elle est pourtant démontrée par les faits.** [...] Ainsi la notation atomique est fondée, non sur telle ou telle considération choisie arbitrairement ; elle repose sur un ensemble de données chimiques et physiques [...] J'ai démontré que la notation en équivalents fourmille d'inconséquences. On n'a pas répondu à cette argumentation qui est le fond du débat. [...] Un mot en terminant sur le reproche que nous adresse M. Berthelot, de nous servir d'une langue mal faite et de confondre la notion de l'hypothèse avec celle de loi. Je le remercie de cette leçon de Philosophie, mais je ne crois pas en avoir besoin [...] **Je sais parfaitement, quant à moi, que la notion des atomes est une hypothèse**, une de celles que l'on peut faire sur la constitution de la matière [...] M. Berthelot la croit mal fondée, par la raison qu'on n'a jamais vu ni atomes ni molécules. **L'argument ne me paraît pas digne de lui.** [...] Dans l'interprétation que nous donnons des faits, nous nous efforçons de serrer de près et de coordonner les données expérimentales, bien convaincus que ces dernières sont la base inébranlable de la Science, **mais sans répudier absolument les hypothèses, car aucune science ne peut s'en passer...**»

## En France...

---

Berthelot répond : « [...] Certes je ne prétends pas exclure l'imagination et l'hypothèse des recherches scientifiques ; les conceptions fondamentales des diverses écoles chimiques ne diffèrent peut-être pas autant à cet égard que le suppose notre éminent confrère, qui semble accoutumé à comprendre les choses sous les formules exclusives d'un langage particulier. Mais là où nous différons, c'est sur l'importance réelle de ces conceptions représentatives et, sur la place qu'elles doivent occuper dans la connaissance humaine. M. Wurtz veut les identifier avec la Science elle-même ; **tandis que je pense, fidèle aux traditions de l'école française, qu'il convient de distinguer entre de telles conceptions et les lois scientifiques véritables.** »

Wurtz réplique : « [...] **La notation atomique est généralement en usage dans tous les pays de l'Europe**, non-seulement pour l'exposé des recherches scientifiques, mais encore dans l'enseignement [...]. En ce qui concerne le poids atomique du carbone, M. Berthelot a fait publiquement, dans la dernière séance, une déclaration dont je prends acte. Il nous concède le poids atomique du carbone = 12 [...], à condition que nous respections l'équivalent simple de l'oxygène  $O = 8$ . Nous le respecterons lorsque M. Berthelot nous aura montré un composé minéral ou organique défini, formant 2 volumes de vapeur et dans lequel entrera un équivalent simple d'oxygène  $O = 8$  [...]. »

Sainte-Claire Deville (né en 1818), meurt en 1881. Wurtz (né en 1817) disparaît en 1884. Manifestement, ces deux contemporains se respectent, malgré leurs désaccords.

Berthelot, né en 1827, ne disparaîtra qu'en 1907. Il est clair que Wurtz ne tient pas son (plus jeune) confrère, Berthelot, en très haute estime.

## D'autres combattants

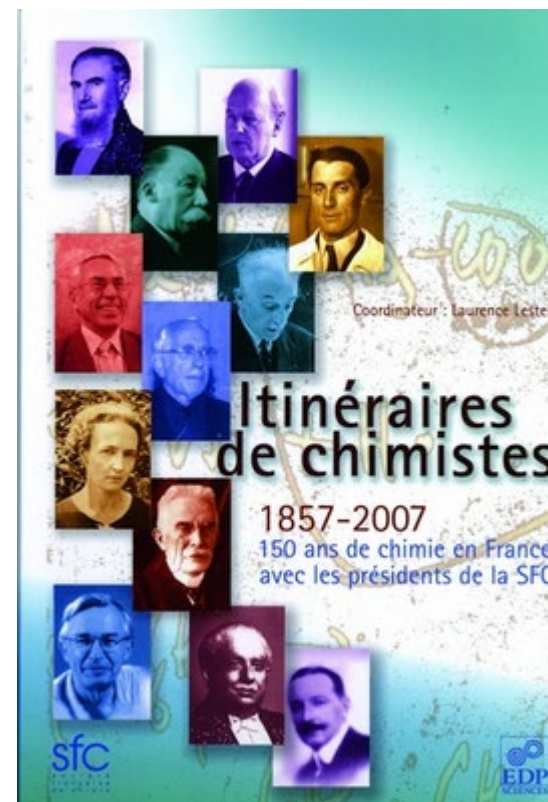
### La notation atomique et la théorie atomique en France à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle <sup>(1)</sup>

Metz André. La notation atomique et la théorie atomique en France à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. In: Revue d'histoire des sciences et de leurs applications, tome 16, n°3, 1963. pp. 233-239;

Pour montrer cette diversité il suffira de mentionner qu'à Paris, la notation atomique avait été adoptée par Wurtz, Friedel, Saler, Grimaux, Wilm, Hanriot, Naquet, Armand Gautier, Schutzenberger et autres, tandis que la notation en équivalents, était préconisée par Berthelot, Sainte-Claire Deville, Troost, Ditte, Lemoine, Jungfleisch, Riche, Bouchardat, etc.

A titre de souvenir personnel, je me rappelle que lors d'un concours, en 1893, dans une composition sur les dérivés salicyliques, question sans doute posée par Jungfleisch, je pris la précaution d'employer les deux notations (que je connaissais parfaitement) dans la crainte d'indisposer Jungfleisch en me servant seulement de la notation atomique.

Lors de ma licence, à la Sorbonne, en 1890-1891, la chimie minérale était enseignée en notation équivalentaire par Troost, Ditte, Joly, et la chimie organique en notation atomique par Friedel et Salet (1).



## Les « équivalentistes » français

Henri Sainte-Claire Deville (Saint-Thomas, 1818 – Boulogne-Billancourt, 1881)

Louis Troost (Paris, 1825 – Paris, 1911)

Marcellin Berthelot (Paris, 1827 – Paris, 1907)

Emile Jungfleisch (Paris, 1839 – Paris, 1916)

Clément Lemoine (Tonnerre, 1841 – Paris, 1922)

Gustave Bouchardat (Paris, 1842 – Paris, 1918)

Alfred Ditte (Rennes, 1843 – Paris, 1908)

### **Poids atomiques**

*Hydrogène = 1*

***Carbone = 12***

*Azote = 14*

***Oxygène = 16***

*Sodium = 23*

***Aluminium = 27***

***Silicium = 28,1***

### **Poids atomiques**

*Hydrogène = 1*

***Carbone = 6***

*Azote = 14*

***Oxygène = 8***

*Sodium = 23*

***Aluminium = 13,7***

***Silicium = 14***

## Les « atomistes » français

Charles-Adolphe Wurtz (Strasbourg, 1817 – Paris, 1884)

Paul Schutzenberger (Strasbourg, 1829 – Mézy-sur-Seine, 1897)

Charles Friedel (Strasbourg, 1832 – Montauban, 1899)

Edmond Willm (Strasbourg, 1833 – Dax, 1910)

Edouard Grimaux (Rochefort-sur-Mer, 1835 – Suresnes, 1900)

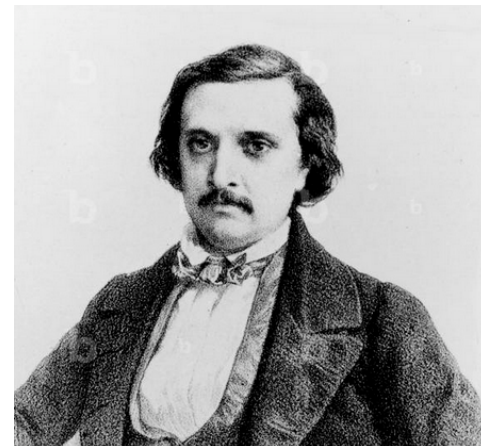
Achille Le Bel (Pechelbronn, 1847 – Paris, 1930)

Maurice Hanriot (Conflans-Sainte-Honorine, 1854 – Lisses, 1933)

+ **Charles Gerhardt** (Strasbourg, 1816 – Strasbourg, 1856)

### Un mot sur **Charles Gerhardt** (Strasbourg, 1816 – Strasbourg, 1856)

Gerhardt commence ses études en 1836 à Giessen, dans le laboratoire de J. von Liebig, puis il se rend à Paris, au laboratoire de Dumas, où il passe sa thèse (1841). Il accepte ensuite un poste à Montpellier, où il se plaint de l'absence de moyens. De retour à Paris, en 1847, il travaille avec Auguste Laurent (1807-1853). Enfin, en 1855, il prend la succession de Pasteur à la faculté des sciences de Strasbourg

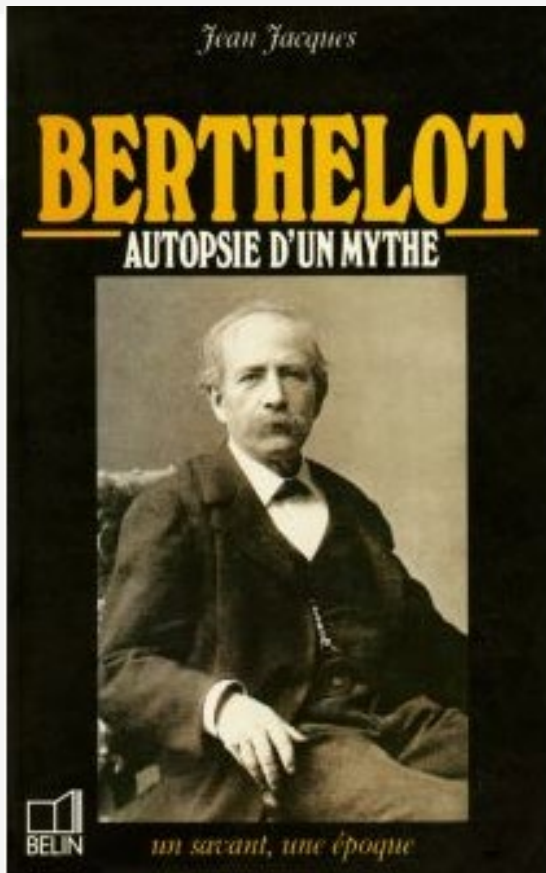


Gerhardt publie son **Traité de chimie organique** (4 volumes, publiés entre 1853 et 1856), dans lequel il introduit les notions modernes d'atome et de molécule.

Ses thèses « atomistes » seront violemment contestées par les « équivalentistes » autour de Dumas et Berthelot, mais trouveront un ardent et influent partisan en Charles-Adolphe Wurtz (1817-1884), lui aussi strasbourgeois et élève de Liebig. Sur le plan international, les mérites de Gerhardt seront soulignés par Canizzaro lors du Congrès de Karlsruhe en 1860.

La standardisation de la nomenclature chimique, basée sur la notation atomique, se traduira en Alsace par un épanouissement de l'enseignement de la chimie, au service notamment de la formation des cadres de l'industrie chimique en train de naître (rôle essentiel joué à Mulhouse par les dirigeants industriels, regroupés dans la puissante Société industrielle, qui ont fait de la ville et de sa région une plate-forme européenne de l'industrie textile et des branches connexes) [d'après René Voltz, La physique à Strasbourg, regards sur le passé (1621-1918)].

### Le drame pour la chimie française : Berthelot, dernier survivant du débat...



Introduction du chapitre 23, intitulé : **Atomes et équivalents dans la balance du pouvoir**

« **Les dégâts que Berthelot a infligés à la chimie française** ont été souvent dénoncés...mais plus souvent encore ignorés ou passés sous silence. [...] Nous verrons comment les doctrines rétrogrades et stériles que Berthelot professait ont pu exercer une influence doublement nocive sur l'enseignement et sur la recherche et par quelles voies institutionnelles cela a été possible. »

Ainsi, en France, **le mot atome est banni des manuels scolaires jusqu'en 1894 !**

### Les conséquences du refus de la théorie atomique pour la chimie française...

Les nombreuses découvertes faites en chimie (en particulier en chimie organique) dans la 2<sup>nd</sup>e moitié du 19<sup>e</sup> siècle montrèrent clairement les avantages de l'hypothèse atomique et de la notation correspondante

Cependant, en France, l'influence et la renommée de Berthelot, continuèrent d'interdire l'utilisation de la notation atomique jusqu'à la toute fin du 19<sup>e</sup> siècle. Au nom du positivisme, Berthelot refusait par ailleurs la notion de radical, de valence, de liaisons multiples en chimie, tout comme la stéréochimie et l'asymétrie du carbone (à l'origine des phénomènes de chiralité) !

Face aux évidences, les partisans des équivalents finirent néanmoins par adopter également la notation atomique, tout en faisant subsister la notation en équivalents.

Le chimiste Metz témoigne (Revue d'histoire des sciences et de leurs applications, 1963):

« Lors de ma licence, à la Sorbonne, en 1890-1891, la chimie minérale était enseignée en notation équivalentaire par Troost, Ditte, Joly et la chimie organique en notation atomique par Friedel et Salet ».

« Je me rappelle que lors d'un concours en 1893 [...] question sans doute posée par Jungfleisch, je pris la précaution d'employer les deux notations (que je connaissais parfaitement) dans la crainte d'indisposer Jungfleisch en me servant seulement de la notation atomique ».

## En France...

**1882** : création de l'École de physique et de chimie industrielle de Paris, fondée pour remplacer l'École de chimie de Mulhouse, après l'annexion de l'Alsace-Lorraine par l'Empire allemand. Sa création est obtenue par des adeptes de la théorie atomique, qui y voient le moyen de s'affranchir des interdits universitaires.



Schützenberger

Ses deux premiers directeurs, **Paul Schützenberger** (1829-1897) et **Charles Lauth** (1836-1913), chimistes alsaciens, y enseignent les théories nouvelles.



Lauth

**1890** : Auguste Béhal (1859-1941), élève de Wurtz et Friedel, **introduit (enfin) la notation et la théorie atomique dans l'enseignement supérieur** de l'École supérieure de pharmacie de Paris.

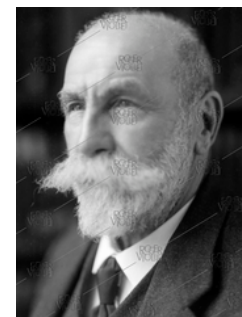
**1896** : Béhal publie son « *Traité de chimie organique d'après les théories modernes* » qui entraîna la chute des derniers tenants de la théorie des équivalents.

# Auguste Béhal : précurseur et visionnaire de la chimie organique moderne

par Loïc Leclercq \*

REVUE D'HISTOIRE DE LA PHARMACIE, LV, N° 355, 3<sup>e</sup> TRIM. 2007, 329-340.

Auguste Béhal, né à Lens  
en 1859, fils d'agriculteur



Disciple de Wurtz et de Friedel, Béhal écrit « **la notion d'équivalent doit être écartée de la science, parce qu'elle n'est d'accord avec aucune des lois physiques** ».

À l'époque du Traité, la preuve de la réalité des atomes n'existe pas encore mais pour Béhal, « **il nous suffit d'avoir une théorie expliquant tous les faits et en prévoyant d'autres pour que cette théorie puisse être considérée, provisoirement tout au moins, comme vraie** » et il continue en énumérant nombres d'expériences physiques et chimiques qui se passent « comme si les atomes existaient ».

L'université qui, entraînée par Deville, avait fièrement repoussé la théorie atomique, finit par se décider à l'admettre dans l'enseignement [...]. **Auguste Béhal imposa donc la notation atomique dans l'enseignement supérieur français et mit un point final à la querelle des équivalents.**

[Béhal] prend parti ouvertement pour le capitaine Dreyfus. Les étudiants de l'École de pharmacie se déchaînent alors et c'est sous une pluie de projectiles divers et variés qu'il quitte l'amphithéâtre après avoir écrit MERDE sur le tableau noir. L'année suivante, l'école ne reconduit pas le cours.

---

# Conclusion

---

# Conséquences de la controverse sur la chimie française

## The difficult marriage of theory and French organic chemistry in the 20th century<sup>1</sup>

Georges Bram<sup>a</sup>, Nguyễn Trong Anh<sup>b,\*</sup>

Journal of Molecular Structure (Theochem) 424 (1998) 201–206

« La théorie atomique ne fut largement enseignée en France qu'après la mort de Berthelot et de ses disciples. **Ceci est certainement une des raisons majeures du déclin de la chimie organique en France. Même dans les années 1950, certains enseignants continuaient de parler de « l'hypothèse atomique [...]**

La situation s'améliora dans un temps étonnamment court, grâce à différents facteurs. À la fin des années 60, les financements étaient abondants et de nombreux postes furent créés tous les ans. De nombreux jeunes professeurs et directeurs de recherche étaient conscients des échecs de l'université et bien décidés à combattre sa sclérose. Ils rajeunirent les cours, introduisirent de nouvelles thématiques et envoyèrent leurs étudiants à l'étranger ... »

### La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930) Loïc Leclercq l'actualité chimique - avril 2009 - n° 329

En France, [...] l'intérêt pour la chimie électronique était pratiquement inexistant. L'origine de cette désaffection pour les nouvelles théories peut s'expliquer par plusieurs raisons :

- Les stigmates de la controverse entre atomes et équivalents ont conduit à une **désaffection des étudiants pour la chimie**. En effet, l'enseignement « local » de la théorie atomique, sur la seule décision de l'enseignant, entraîne une cohabitation des deux langages. Elle oblige les étudiants à jongler entre les deux théories et les deux notations. En 1876, le nombre total d'étudiants en sciences dans les universités françaises est de 293 (c'est le nombre d'étudiants en doctorat scientifique à l'Université de Leipzig !).
- **La Première Guerre mondiale** va ralentir la recherche. Ce blocage s'explique entre autres par l'absence de crédit, la mobilisation des chimistes ou encore le glissement des recherches fondamentales vers une chimie appliquée (protection contre les gaz de combat par exemple). De plus, au lendemain de la guerre, les scientifiques français refusent toute collaboration avec leurs voisins allemands.

- **L'omniprésence de Jean Perrin**, qui [...] sera un adversaire acharné de la chimie électronique et un défenseur actif de la chimie énergétique [...]. De plus, Perrin exerce un grand nombre de fonctions importantes qui lui permettent d'étendre sa domination, de l'université en passant par les jurys d'attribution des prix de chimie, jusqu'à la Société de Chimie Physique. En 1939, le *Journal de Chimie Physique* passe sous son contrôle, rien n'est alors publié des travaux de chimie physique moderne.

### Conclusion

[...] Cependant en France, un retard considérable dans le développement des mécanismes réactionnels, de la chimie électronique et de la chimie quantique est observé. Ce dernier **entraîne le « déclin » de la chimie française en comparaison à la chimie allemande ou anglaise**. Les causes de ce « déclin » trouvent leur origine dans la controverse entre équivalents et atomes. Le manque de synchronisation sur le reste de la chimie européenne, la politisation du pouvoir scientifique (Perrin et Berthelot par exemple) et le développement de « théories » purement françaises peuvent aussi être soulignés. Ce n'est que dans les années 1965 que les nouvelles théories, notamment électroniques, feront leur apparition dans l'enseignement de la chimie organique au sein des universités françaises [...], mais des « poches de résistance » restent encore présentes...

---

# Ce que cette controverse nous apprend de la recherche

# Conclusion / Enseignements

---

La recherche est une question **de temps long**. Certaines idées, certains concepts nécessitent de nombreuses années avant de s'imposer.

Le **cloisonnement des disciplines** est souvent néfaste. Au tout début du 20<sup>e</sup> siècle, la preuve est faite, par les physiciens, que **l'atome** n'est pas un concept théorique mais bien une **réalité expérimentale**, alors qu'une large partie des chimistes français refusaient encore de croire à l'existence même des atomes !

La recherche est une **activité internationale**, sans frontières.

Une « **vérité scientifique** » s'établit sur la base **d'un consensus**, supporté par un faisceau d'indices jugés suffisamment crédibles, parfois après de vifs débats.

Une « **vérité scientifique** » **peut avoir une durée de vie limitée**. Elle reste vraie tant qu'une autre approche n'a pas montré une plus grande pertinence à expliquer les observations.

Sur un plan méthodologique, les scientifiques doivent s'en tenir à l'observation et aux faits. Mais limiter l'ensemble de l'approche scientifique à un positivisme contraignant revient à priver la recherche de sa créativité et de son audace. Il faut aller parfois au-delà de l'expérience pour préparer l'avenir. **Einstein disait ainsi : « l'imagination est plus importante que le savoir ».**

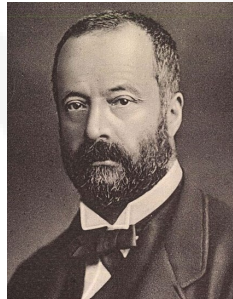
# Conclusion

La recherche n'est pas que l'aventure individuelle de quelques êtres exceptionnels

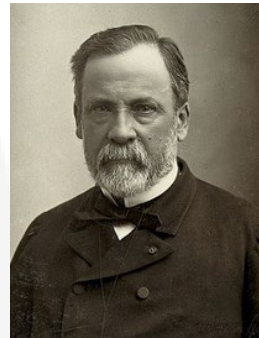
La recherche scientifique est une affaire d'hommes et de femmes, avec leurs qualités, mais aussi leurs défauts et limitations



Dumas



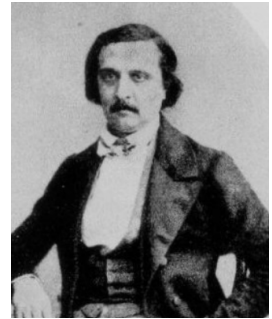
Sainte-Claire Deville



Pasteur



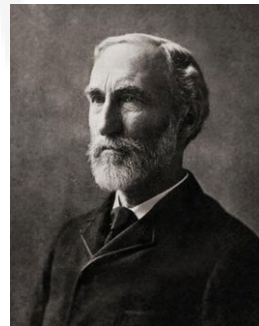
Wurtz



Gerhardt



Berthelot



Duhem



Béhal

# Conclusion

---

**La recherche est, surtout, une aventure collective qui, par le débat et la confrontation d'idées et de résultats, permet d'établir les vérités scientifiques du moment !**



2<sup>e</sup> congrès Solvay (1913) : La structure de la matière

---

MERCI POUR VOTRE  
ATTENTION