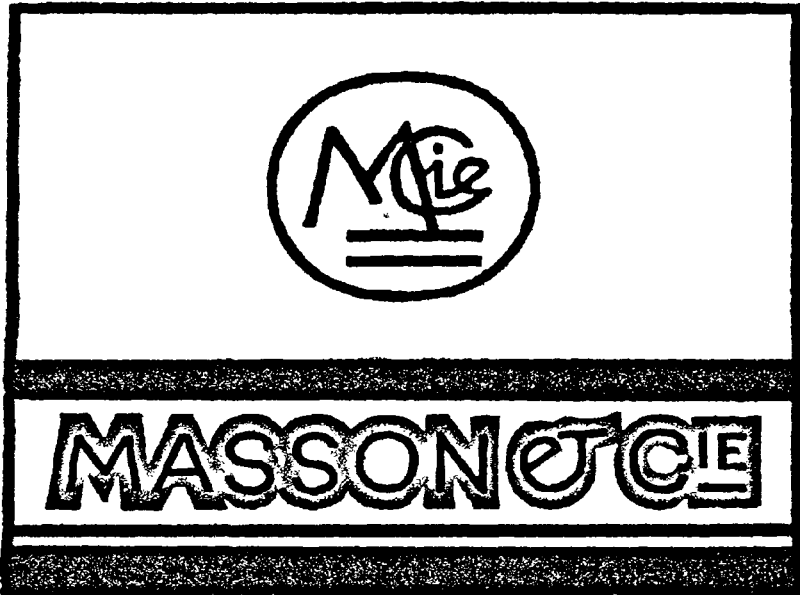


CHARLES BRUNOLD

---

LE PROBLÈME  
DE  
L'AFFINITÉ CHIMIQUE  
ET  
L'ATOMISTIQUE

ÉTUDE  
DU RAPPROCHEMENT ACTUEL DE LA PHYSIQUE  
ET DE LA CHIMIE





LE  
PROBLÈME DE  
L'AFFINITÉ CHIMIQUE  
ET  
L'ATOMISTIQUE

## OUVRAGES DU MÊME AUTEUR

---

*A la Librairie Masson :*

**Cours de Chimie pour la classe de Mathématiques spéciales**  
(en collaboration avec M. J. LAMIRAND, Inspecteur général de l'Instruction publique. Préface de M. Jean PERRIN, de l'Académie des Sciences, 2<sup>e</sup> édition, revue et augmentée d'un Appendice sur les applications de la Thermodynamique à la Chimie, 1 fort vol. in-8<sup>o</sup> avec de nombreuses gravures.

**L'Entropie** ; son rôle dans le développement historique de la Thermodynamique, 1 vol. in-8<sup>o</sup> de 221 pages.

*A la Librairie Hachette :*

**La Sarabande éternelle.** Dialogues sur la matière, 1 vol. in-16 de 235 pages.

---

CHARLES BRUNOLD

Docteur ès lettres,  
Professeur agrégé de physique au Lycée Saint-Louis.

---

LE  
PROBLÈME DE  
L'AFFINITÉ CHIMIQUE  
ET  
L'ATOMISTIQUE

---

*ÉTUDE DU RAPPROCHEMENT ACTUEL  
DE LA PHYSIQUE ET DE LA CHIMIE*

---

MASSON ET C<sup>IE</sup>, ÉDITEURS

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 120, PARIS

---

1930

---

---

---

*= Tous droits de reproduction =  
de traduction, et d'adaptation  
= réservés pour tous pays. =*

---

---

Copyright 1930 by MAUSSON et C<sup>ie</sup>

*A Monsieur J. LAMIRAND,*

*Inspecteur général de l'Instruction publique.*

*Hommage de ma respectueuse affection.*





## PRÉFACE

---

*L'étude que nous entreprenons ici et celle que nous avons déjà faite du concept d'entropie (1) se rattachent aux mêmes préoccupations philosophiques. Dans l'une comme dans l'autre étude, nous nous sommes proposé de rechercher comment se réalisait l'unité de la Science.*

*Au lieu d'embrasser, dans une vue d'ensemble, toutes les sciences expérimentales, il nous a paru plus intéressant d'aborder le même problème dans diverses études fragmentaires et de rechercher dans chaque cas comment se fait la liaison de deux sciences voisines, telles que la Mécanique et la Physique, ou la Physique et la Chimie. Nous avons, dans ce but, choisi pour sujet de chacune de nos études particulières une des questions les plus importantes par où s'affirme, d'une manière caractéristique, les relations de certaines sciences.*

*Dans notre travail sur l'entropie, nous avons étudié l'aide que la Mécanique avait apportée à la Théorie de la chaleur et la manière dont s'était constituée la Thermodynamique. Nous nous sommes proposé, dans la présente étude, d'approfondir les relations de la Physique et de la Chimie et de chercher à définir l'aide que cette dernière peut attendre des théories de la Physique moderne et,*

(1) L'Entropie. Son rôle dans le développement historique de la Thermodynamique, Paris, 1930.

*en particulier, des progrès de l'Atomistique qui semblent poser d'une manière toute nouvelle le problème du rapport des deux sciences et faire entrevoir comment se réalisera ce qu'on appelle aujourd'hui l'unité des sciences physiques.*

*Cette unité se poursuit, il est vrai, depuis plus d'un demi-siècle. Sainte-Claire-Deville, dans ses beaux travaux sur la dissociation, qui datent de 1863, a montré, en effet, que les caractères de continuité et de réversibilité, attribués aux seuls phénomènes étudiés par le physicien, appartenaient aussi aux faits chimiques, quand on considérerait ceux-ci dans certaines conditions expérimentales. Nous savons qu'inversement, beaucoup de transformations étudiées par la Mécanique ou par la Physique sont, elles aussi, discontinues, comme l'est la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène à basse température.*

*La fin du XIX<sup>e</sup> siècle — nous avons l'occasion de le rappeler — a vu se former une théorie générale de tous les changements physiques ou chimiques, et les deux sciences qui étudient ces faits se distinguent beaucoup plus aujourd'hui par leur technique expérimentale que par l'objet de leurs recherches.*

*Cependant, il reste, ou il restait, encore il y a peu d'années, une différence assez accusée entre les conceptions théoriques des physiciens et celles des chimistes, il vaudrait mieux dire entre les états d'esprit des deux groupes de savants. Tandis que les premiers donnaient à l'Atomistique le magnifique développement qu'elle connaît depuis un quart de siècle, les chimistes restaient à peu près indifférents devant les recherches théoriques et expérimentales qui ne paraissaient pas devoir intéresser leur domaine propre.*

*Depuis une quinzaine d'années, au contraire, les résultats de ces recherches pénètrent de plus en plus profondément dans la Chimie. Sur le terrain de l'Atomistique se poursuit un rapprochement qui est, sans conteste, un des*

*plus intéressants aspects philosophiques de la Science d'aujourd'hui.*

*Pour qui veut étudier ce rapprochement, il n'est pas de question plus importante que celle de l'affinité ou de la cause des réactions chimiques qui, au dire d'Arrhénius, est le « problème central de la Chimie » (1). C'est dans la voie nouvelle où s'oriente ce vieux problème que les deux sciences physiques vont avoir à confronter leurs méthodes et leurs conceptions.*

*Tandis que dans notre précédent travail sur l'histoire de la Thermodynamique, nous avions devant nous un chapitre de la Science qui était achevé dans ses grandes lignes, il n'en est plus de même dans la question que nous étudions ici. Si l'annexion que la Mécanique a tenté de faire de la Physique au cours du XIX<sup>e</sup> siècle est toute différente de celle que la Physique tente aujourd'hui de faire de la Chimie, l'étude des moyens par lesquels s'est déjà réalisée, dans certains domaines, l'unité de la Science, peut jeter une clarté sur la manière dont se poursuivra cette unité dans l'avenir. L'histoire n'a pas pour nous sa fin en elle-même. Si l'étude du passé ne nous donne pas la clef de l'avenir, elle peut nous permettre de le comprendre et, dans une certaine mesure, de le diriger. Sous les aspects changeants que prennent les tentatives successives de la Science, dans la recherche de l'unité dont elle a besoin, il n'est peut-être pas impossible de découvrir les lois de ses adaptations pour embrasser, avec les mêmes principes ou les mêmes notions, un nombre de faits toujours plus considérable. Mais ces lois, si elles existent, ne sauraient se dégager que de nombreux travaux portant sur le domaine entier de la connaissance. L'histoire des théories de l'Optique et de l'Electricité, en particulier, et la recherche du rôle*

(1) S. Arrhénius. Conférences sur quelques thèmes choisis de chimie physique pure et appliquée, faites à l'Université de Paris, Paris, 1912, p. 43.

*exact que jouent aujourd'hui les sciences physico-chimiques dans le développement des sciences biologiques peuvent apporter d'intéressantes contributions à l'étude du même problème.*

*Le plan de notre travail s'imposait.*

*Dans un premier chapitre, nous avons rapidement tracé l'historique du problème de l'affinité jusqu'au développement contemporain de l'Atomistique, c'est-à-dire jusque vers la fin du siècle dernier. Cette introduction à notre étude nous a permis de montrer la complexité de la question qui nous occupe ici, de mesurer le chemin déjà parcouru et, par conséquent, de définir avec précision la contribution que pouvait apporter l'Atomistique à la solution complète de cette question.*

*Avant d'étudier cette contribution, il nous a paru indispensable, — et c'est ce que nous avons fait dans un second chapitre — de montrer comment s'était constitué peu à peu le modèle atomique que le physicien offre aujourd'hui au chimiste pour établir sur une base solide la théorie de l'affinité.*

*La place que nous avons donnée à cette partie de notre travail peut encore paraître trop grande, quand on constate que la Chimie est restée presque étrangère aux progrès récents de l'Atomistique, mais cette constatation, qui ne peut être que le résultat de l'étude rapide que nous avons faite, est très importante pour nous. Elle nous montre que le rapprochement actuel des deux grandes sciences physiques, tel qu'il semble défini par l'Atomistique, se révèle comme une tentative d'annexion de la Chimie par la Physique. L'étude des faits qui ont établi les grandes lignes du modèle atomique actuel permet seule, au surplus, de connaître le domaine qui est réservé, dans ce modèle, à l'explication des faits chimiques.*

*Notre dernier chapitre est consacré à l'étude critique des théories qui, sur la base des idées acquises par la Physique sur la structure des atomes, se sont déjà proposé d'expliquer*

*leurs affinités électives et de les mesurer. Ces théories, quoique récentes, peuvent déjà nous permettre de préciser les caractères généraux du rapprochement qui doit réaliser l'unité des sciences physiques (1).*

(1) Le caractère et l'objet de notre étude ne nous permettaient pas de développer, comme dans un ouvrage d'enseignement, les théories auxquelles nous faisons allusion. Nous renvoyons pour l'exposé de ces théories à la 2<sup>e</sup> édition du *Cours de chimie* que nous avons publié en collaboration avec M. Lamirand (chapitre xv), pour ce qui concerne la structure des atomes, appendice, pour la théorie thermodynamique de l'affinité.

---



## CHAPITRE PREMIER

# LE PROBLÈME DE L’AFFINITÉ CHIMIQUE AVANT LE DÉVELOPPEMENT CONTEMPORAIN DE L’ATOMISTIQUE.

La notion d’affinité chimique. — L’influence des corps réagissants ; les tables de Bergman. — Les théories newtoniennes de l’affinité. — L’influence des conditions physiques ; les conceptions de Berthollet. — Les débuts de l’Electrochimie ; les idées de Berzélius sur l’affinité. — La mesure de l’affinité ; la Thermochimie de Berthelot. — La théorie thermodynamique de l’affinité. — La théorie des piles réversibles et l’électro-affinité. — Le théorème de Nernst ; l’affinité déterminée par des données thermiques. — Ce que le problème de l’affinité peut attendre de l’Atomistique.

La notion d’affinité a été introduite dans la Science en 1733 par Boerhaave, médecin de Leyde. L’affinité est, pour lui, la force en vertu de laquelle les particules des corps se recherchent, s’unissent et se retiennent.

Pour Boerhaave, la combinaison chimique est une sorte de mariage ; la production de chaleur, de lumière ou de bruit qui l’accompagnent sont comparables aux manifestations d’allégresse dont s’entourent les noces. « Il faut convenir..., écrit G. Saler, qu’il y a quelque vérité dans cette image poétique,

qui a le mérite de résumer les principaux caractères du phénomène chimique, — dissemblance des composants, manifestation de forces physiques au moment de la combinaison, union intime après celle-ci (1). »

Les chimistes du XVIII<sup>e</sup> siècle se sont efforcés de comparer les affinités des divers corps et de consigner les résultats de leurs recherches dans des listes établies de telle sorte que le premier corps ait pour le second une affinité plus grande que pour le troisième, pour celui-ci, une affinité plus grande que pour le quatrième, etc... Stahl, le célèbre fondateur de la théorie du phlogistique, avait déjà constaté le déplacement réciproque des métaux dans les solutions de leurs sels. De nombreux savants, dont le plus connu est Bergman, publièrent, sous des noms divers, des *Tables* d’attractions électives. On ne tarda pas à constater la faible valeur scientifique de ces tables qui, dans le phénomène complexe de la combinaison chimique, soulignaient une seule de ses causes et ignoraient les autres. Les savants du XVIII<sup>e</sup> siècle se faisaient une idée trop simple des phénomènes de la Chimie. Pour Bergman, comme pour tous ceux qu’on devait appeler avec ironie les *fabricants de tables*, l’ordre des affinités des divers corps devait suffire à faire prévoir les combinaisons chimiques, autrement dit, cet ordre était considéré comme constant. C’était là méconnaître l’influence considérable que peut avoir sur la combinaison tout un ensemble de conditions étrangères aux seules attractions électives entre les divers corps. Les tables d’affinités ne pouvaient, à cause de cela, rendre de réels services dans la prévi-

(1) *Dictionnaire de Chimie*, de Würtz. Article AFFINITÉ, p. 70 A.



sion des réactions. Bergman, ayant établi l'ordre d'affinité des bases pour *l'acide vitriolique* (sulfurique) se trompait en affirmant que cet ordre était le même pour les acides marin (chlorhydrique), nitreux (nitrique), sulfureux, etc... A l'époque où la loi de l'attraction universelle triomphait dans beaucoup de domaines, Bergman s'efforçait de rechercher la conception générale qui permettrait de donner à la Chimie la belle et harmonieuse ordonnance de l'Astronomie. Les chimistes devaient constater souvent, dans la suite, la distance qui sépare les deux sciences et la complexité des faits que la seconde étudie.

Pendant, les successeurs de Bergman, non contents d'avoir classé les affinités, s'efforcèrent de leur faire correspondre des valeurs numériques qui devaient satisfaire à toutes les inégalités servant à la comparaison des affinités de deux corps pour un troisième et qui, à cause de cela, se calculaient par approximations successives. Ces premières tentatives d'une mesure de l'affinité ne réussirent qu'à mettre en évidence le vice essentiel des tables.

Bergman, comme ses contemporains, expliquait naturellement l'affinité chimique par des actions entre les particules des corps, actions analogues aux forces newtoniennes qui s'exercent entre les astres, mais il admettait, avec Buffon, que la configuration des particules qui s'attirent doit modifier la loi simple de l'inverse carré, tandis que cette configuration n'intervient pas dans les corps célestes, en raison de leurs distances.

Le développement de la Chimie, au début du XIX<sup>e</sup> siècle, en révélant aux théoriciens le rôle considérable des conditions qui accompagnent la combinaison,

allait démontrer combien était illusoire la simplicité des conceptions qui avait présidé à l'établissement des tables d'affinité. Bergman lui-même, constatant déjà que l'action réciproque de deux corps est bien différente selon qu'ils sont fondus par la chaleur ou dissous dans l'eau, avait été amené à compliquer ses idées primitives et à distinguer, selon les circonstances de la combinaison, entre l'affinité par voie sèche et l'affinité par voie humide.

Lavoisier, comme les savants de son temps, faisait usage des tables d'affinité, mais sans se méprendre sur leur vraie valeur, car il connaissait bien l'influence que pouvait avoir la température de la réaction et savait, en particulier, qu'à ce point de vue, il eût fallu une table pour chaque degré de température.

Berthollet bouleversa complètement les conceptions de la Chimie sur l'affinité. Ses idées, qui sont exprimées dans son *Essai de statique chimique* (1803), sont complètement opposées à celles de Bergman, mais elles se basent, comme elles, sur l'hypothèse newtonienne d'une action mutuelle des particules qui forment les corps. « Il est probable, écrit Berthollet, que [l'affinité et l'attraction astronomique] ne sont qu'une même propriété (1). » Le fait est digne de remarque et suffit, semble-t-il, à justifier le scepticisme dont font preuve encore, à l'égard des théories physiques, beaucoup de chimistes d'aujourd'hui.

Si Berthollet admet que la combinaison de deux corps est due à une *force chimique*, il ne s'agit plus ici d'une attraction élective entre les particules de

(1) C. L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris, 1803, I, p. 1.

l'un des corps et les particules de l'autre, mais bien d'une véritable *force de cohésion*, qui agit comme une action réciproque, en assurant la solidité de la substance qui se forme. Cette *force chimique* est gênée par certaines *forces antagonistes* ; d'une part, la cohésion des substances réagissantes, quand elles sont à l'état solide, retient leurs particules en contact et s'opposent à leur combinaison avec celles de l'autre corps ; d'autre part, l'expansibilité des gaz qui éloigne leurs parties et agit, par conséquent, en sens inverse de la force chimique.

Tandis que pour Bergman, l'affinité entre deux corps était constante, elle est, pour Berthollet, essentiellement variable et elle dépend des masses des corps réagissants. Chaque corps satisfait ses affinités proportionnellement à sa masse ; en augmentant celle-ci, on augmente la proportion du corps entré en réaction. La constance de la composition qu'on observe chez beaucoup de substances n'est, pour Berthollet, qu'un accident dû au fait que, pour cette composition, la cohésion qui provoque la réaction est plus forte. Cette même cohésion joue un rôle important dans les réactions de double décomposition des sels en solution aqueuse, quand elles s'accompagnent de la précipitation de l'un des produits.

Berthollet, pour qui la combinaison est un phénomène incomplet, ne pouvait accepter la Théorie atomique que son contemporain Dalton développait en Angleterre, et qui était fondée pour expliquer précisément la fixité de composition des espèces chimiques et la discontinuité qu'on pouvait observer dans la composition des corps formés des mêmes éléments (loi des proportions multiples).

Berthollet nous apparaît aujourd'hui comme un précurseur, parce que les idées qu'il se faisait de la combinaison chimique sont celles mêmes que nous nous faisons des équilibres chimiques depuis les travaux de Sainte-Claire-Deville, mais il n'était pas possible à la Science du début du XIX<sup>e</sup> siècle de soumettre la doctrine de Berthollet à l'épreuve de l'expérience et de discerner ce qu'elle pouvait contenir de vérité.

Cette doctrine donnait trop peu de place aux corps de composition invariable. « En toute rigueur, au point de vue théorique, écrit Ostwald, en parlant de Berthollet, nous dirions encore aujourd'hui qu'il avait raison au fond, et que, en principe, il est tout aussi impossible de produire un corps absolument pur que d'atteindre un autre absolu quelconque, par exemple, de réaliser le vide parfait ; expérimentalement, au contraire, nous pouvons obtenir un très grand nombre de corps, où il ne nous est plus possible de déceler la présence de substances étrangères, et qui sont pratiquement purs. Berthollet ne s'est trompé que sur la limite jusqu'à laquelle nous pouvions pousser la séparation des corps (1). »

Aujourd'hui, la constance de la composition d'un corps est, au même titre que celle des autres propriétés, considérée comme un critérium de pureté. Seules, les substances de composition constante sont considérées comme des espèces chimiques. Les solutions, dont la composition peut varier d'une manière continue, apparaissent par suite à la Chimie d'au-

(1) W. Ostwald, *L'évolution d'une science : La Chimie*, Paris, 1910, p. 209.

jourd'hui comme des corps d'une espèce particulière. Berthollet savait que le fond du débat qu'il eut à soutenir avec l'Atomisme, en la personne de Proust, était la distinction entre la combinaison et la dissolution. Il faut bien reconnaître que cette distinction comporte un certain arbitraire (1).

Les premières découvertes de l'Electrochimie allaient permettre à Berzélius de présenter sous un jour nouveau le problème de l'affinité chimique. Nicholson et Carlisle avaient déjà réalisé la décomposition de l'eau par la pile lorsque Berzélius et Hisinger établirent, en 1803, que les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux sont, en solution aqueuse, décomposés par le courant électrique et que l'acide et la base du sel se portent séparément à chacune des deux électrodes.

Davy, soumettant à l'action du courant un morceau de potasse humide, isola en 1806 le *potassium*. Cette découverte fit grand bruit et contribua, pour une grande part, à la diffusion des idées de son auteursur les causes de la combinaison chimique. Davy admettait que les corps qui présentent entre eux une certaine affinité possèdent des électrisations opposées, l'un des corps étant électro-positif, l'autre, électro-négatif, et que c'est l'attraction des charges opposées qui provoque leur neutralisation réciproque et l'union des deux corps dans la combinaison. L'affinité chimique n'est pas autre chose, pour Davy, qu'une action électrique entre les petites particules des corps. Elle

(1) Voir, à ce sujet, Lespieau, *La molécule chimique*, Paris, 1926, p. 30, et Lamirand et Brunold, *Cours de chimie*, Paris, 1927, p. 45.

doit être mesurée par l'énergie que développe la combinaison. Davy, conformément à ces vues, constatait que lorsque deux corps sont placés au contact, la différence de potentiel qui s'établit entre eux est d'autant plus grande que leur affinité réciproque est plus considérable.

Reprenant les idées de Davy, Berzélius supposa que les atomes de tous les éléments possèdent deux pôles électriques. Les charges de signe contraire portées par ces deux pôles ne sont pas égales et, suivant le signe de la charge prédominante, l'atome est positif ou négatif. La combinaison chimique est due, pour Berzélius, à une juxtaposition des pôles chargés d'électricités contraires et elle ne s'accompagne pas d'une neutralisation complète de ces électricités. L'excédent de l'une des charges sur l'autre subsiste dans la combinaison, ce qui explique que celle-ci puisse se combiner elle-même à une autre portant une charge contraire, comme un atome s'unit à un autre atome. Ainsi s'explique la formation de combinaisons du deuxième ordre qui, par leur union, peuvent donner des combinaisons du troisième ordre ou d'ordre plus élevé encore. Berzélius avoue qu'il ne comprend pas pourquoi les atomes restent unis après la neutralisation de leurs charges, puisque cette neutralisation fait disparaître la cause même de leur rapprochement.

Ses idées l'amènent à classer tous les éléments dans un ordre déterminé par leurs propriétés électrochimiques, mais cet ordre ne définit pas exactement l'ordre des affinités. Il place l'oxygène en tête des corps électronégatifs et, aussitôt après lui, le soufre. Les deux corps, de caractères électrochi-

miques très voisins, n'en présentent pas moins l'un pour l'autre une grande affinité. Le fait s'explique pour Berzélius parce que l'attraction électrostatique qui unit deux atomes dépend de la quantité d'électricité portée par *chaque pôle*. L'atome de soufre peut, comme l'atome d'oxygène, avoir un excédent d'électricité négative ; il n'en porte pas moins, sur l'un des pôles, une forte charge positive qui doit retenir fortement le pôle négatif de l'atome d'oxygène. La combinaison du soufre et de l'oxygène doit contenir un fort excédent d'électricité négative ; Berzélius explique ainsi pourquoi cette combinaison est un acide énergétique. Les bases, au contraire, qui proviennent de l'union avec l'oxygène d'un corps fortement électropositif, possèdent un excédent d'électricité positive. Comme les métaux alcalins sont, de tous les corps, les plus électropositifs, on s'explique que les bases qui leur correspondent soient les plus fortes. L'action d'un acide sur une base est encore due à l'attraction de leurs charges opposées.

Par sa théorie électrochimique, Berzélius traduit dans le langage de l'électricité statique les conceptions dualistiques de Lavoisier. Toutes les combinaisons doivent avoir, pour Lavoisier, un caractère binaire. L'affinité qui s'exerce entre les deux parties constituantes de chaque composé est la conséquence de l'opposition de leurs propriétés. Lavoisier ne spécifie pas la nature de cette opposition qui disparaît dans le même temps que les affinités sont satisfaites. Berzélius précise la théorie en expliquant qu'il s'agit d'une opposition de caractère purement électrique, et que l'affinité est due à l'attraction des charges de signes opposés.

Les conceptions de Berzélius, comme celles de Berthollet, souffrent du déséquilibre ou du manque de coordination entre les idées théoriques et les recherches expérimentales. En fait, Berzélius, qui dépensa tant d’efforts pour faire triompher sa théorie électrochimique de l’affinité, ne consacra pas à ces questions d’autres recherches expérimentales que celles que nous avons signalées plus haut et qui datent du début de sa carrière scientifique. « Berzélius, écrit M. Urbain, fut, sans doute, de son temps un théoricien de génie. Il apparaît, au nôtre, plutôt comme un intuitif de qualité exceptionnèlle. Sous le nom de classification électrochimique, il fit une sorte de refonte de l’ensemble des anciennes tables d’affinité. Il inventa la hiérarchie des éléments au sujet de laquelle il présenta moins une démonstration qu’un magnifique plaidoyer, puisant ses arguments dans les considérations les plus diverses, les coordonnant, les cimentant de telle sorte que les théories actuelles, basées sur la mesure des forces électromotrices, n’ont eu à faire à cette œuvre colossale que d’insignifiantes retouches (1). »

La doctrine électrochimique de Berzélius eut à affronter les idée de la jeune école française dirigée par Dumas. Dans un mémoire lu à l’Académie des sciences le 13 janvier 1834, ce chimiste résumait le résultat de ses recherches en affirmant que le chlore a le pouvoir de remplacer atome par atome l’hydrogène de certains corps. C’était là le début de la théorie

(1) G. Urbain, « Remarques sur l’orientation des doctrines chimiques », *Revue de Métaphysique et de Morale*, avril-juin 1929, p. 184.



des substitutions que devaient développer Laurent et Gerhardt. On comprend le coup fatal que cette théorie devait porter aux conceptions de Berzélius. Si le chlore, élément électronégatif, peut remplacer l'hydrogène, élément électropositif, le dualisme électrochimique s'effondre. La découverte de l'acide trichloracétique confirmait d'une manière remarquable les idées de Dumas et de Laurent. Ce corps a, en effet, les mêmes propriétés acides que l'acide acétique et il n'en diffère que parce qu'une partie de son hydrogène est remplacée par du chlore ; c'est, selon l'expression même de Dumas, du *vinaigre chloré*. Berzélius combattit d'abord, avec tout son talent, la jeune théorie des substitutions, puis, ne pouvant nier des faits bien établis, il chercha à les interpréter à sa fantaisie et à sauver, par des arguments spécieux, sa théorie électrochimique.

« Aujourd'hui, vingt ans après sa mort, écrit Wurtz en 1868, devons-nous regretter pour sa mémoire les débats qui ont agité ses dernières années et dont il n'est point sorti victorieux ? En aucune façon. Cette grande discussion a porté ses fruits, et l'opposition violente de Berzélius a été plus salutaire que n'eussent été le silence et le repos. Ainsi, après avoir tant honoré la Science par ses découvertes, ce puissant contradicteur l'a encore servie par ses écarts mêmes. Telle est la vertu bienfaisante du travail (1). » Les théories récentes de l'affinité chimique donnent un intérêt tout particulier d'actualité aux idées de Berzélius,

(1) Ad. Wurtz, *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours*. Discours préliminaire du *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1868, p. xxxvi.

ainsi qu’à la polémique ardente qu’elles ont provoquée, et aussi à l’hommage que Wurtz discernait, il y a soixante ans, à leur illustre auteur.

A toutes les époques de son histoire, la Chimie a dû emprunter aux doctrines physiques les éléments de ses théories explicatives. Etablies en effet sur des faits qui sont toujours d’une même nature, les conceptions du chimiste ne sauraient avoir la généralité de celles auxquelles parvient le physicien. Berthollet, comme Bergman, demandait aux théories newtoniennes l’explication des attractions électives des atomes. Les premiers progrès de l’électricité conduisaient Berzélius à remplacer les actions newtoniennes par des attractions électriques. A étudier l’évolution des doctrines chimiques, il semble donc qu’on puisse faire deux parts de ces doctrines, celles auxquelles le chimiste aboutit par la classification ou la comparaison des faits, et qu’il résume dans le symbolisme qui lui est particulier, et celles qu’il emprunte à la Physique et qui sont aux premières comme un vêtement soumis aux exigences d’une mode capricieuse. Ce qui semble demeurer dans les doctrines chimiques, c’est, en somme, ce qu’elles contiennent de proprement chimique ; ce qui change, c’est ce qu’elles empruntent à la Physique : il vaudrait mieux dire, ce que la Physique cherche à leur imposer. De là, sans doute, l’espèce d’autonomisme que certains chimistes opposent à toutes les tentatives d’annexion de la Physique.

Le problème de l’affinité, presque abandonné par les chimistes du XIX<sup>e</sup> siècle, allait cependant recevoir d’une théorie physique naissante, la Thermodynamique, la plus importante des contributions. En pro-

posant à la Chimie, non plus, cette fois, des hypothèses explicatives, mais des principes abstraits et très généraux pouvant s'appliquer à tous les changements, la Physique allait transformer sa voisine et en faire véritablement une science, s'il est vrai, selon Kant, qu'une science n'est digne de ce nom qu'autant qu'elle peut utiliser le langage mathématique (1).

Mayer, Joule et Colding découvraient, peu après 1840, l'équivalence de la chaleur et du travail, et Helmholtz, dans une œuvre géniale, mais prématurée, édifiait en 1847 le grand monument de *la conservation de la force* (ce que nous appelons aujourd'hui *l'énergie*). Julius Thomsen, compatriote de Colding, faisait à Copenhague, dès 1850, l'application aux phénomènes chimiques de la doctrine d'Helmholtz. La chaleur étant une « forme de l'énergie » analogue au travail mécanique, celle que dégage une réaction chimique correspond à la variation d'énergie qui accompagne la transformation et fournit une mesure de cette variation. L'évolution d'un système chimique, qui rappelle celle d'un système mécanique, doit se faire de manière que la quantité de chaleur dégagée soit aussi grande que possible. Il paraît donc légitime de mesurer l'affinité d'une réaction par la chaleur qu'elle dégage et d'affirmer que de plusieurs réactions possibles entre certains corps, celle qui se produira sera celle qui dégage le plus de chaleur. On comprend que le principe posé par Thomsen n'est correct, au point de vue de l'équivalence de la chaleur

(1) Notre étude sur *l'Entropie* nous dispense de nous étendre sur la théorie thermodynamique de l'affinité. Nous renvoyons, pour plus de détails, aux chapitres III et V de cette étude.

et du travail, que si la réaction s’effectue sans production ou absorption de travail (c’est le cas d’une réaction à volume constant). Le dégagement de chaleur mesure bien alors la variation d’énergie qui accompagne la transformation. Thomsen constata que son principe n’avait pas une grande généralité puisque certaines réactions spontanées sont endothermiques. Berthelot, reprenant les idées de Thomsen, s’efforça de préciser les conditions de leur application. Il fit remarquer que la chaleur totale dégagée dans une réaction est la somme de la chaleur propre de la réaction et de celle qui accompagne les changements d’états des substances réagissantes et des produits formés. Seule, la *chaleur chimique* doit, pour Berthelot, déterminer le sens du phénomène, et il faut la calculer en supposant tous les corps à l’état solide.

On sait avec quel talent, quelle ténacité et quelle éloquence, Berthelot soutint son *principe du travail maximum* contre les attaques dont ce principe fut l’objet ; mais, à l’inverse de Berzélius, il ne dépensa pas toute son activité dans des controverses. Le principe auquel il s’attachait fut l’une des idées qui guida le développement d’une œuvre expérimentale considérable. Aujourd’hui, l’idée a vieilli ; les progrès de la Thermodynamique en ont montré l’inexactitude, mais c’est dans la riche moisson de données numériques patiemment recueillies par Berthelot que l’on vient encore puiser des éléments pour la prévision des réactions.

La Thermochimie de Berthelot ignorait le grand principe qui devait féconder la Thermodynamique, celui que Carnot avait énoncé dès 1824 dans

le langage du calorique-matière, et que Clausius, après un long oubli, sut concilier en 1850 avec le principe de l'équivalence de la chaleur et du travail. Clausius édifiait ainsi *la Théorie mécanique de la chaleur* sur deux principes généraux : l'un, dont il fit le premier principe de la théorie, sans doute parce qu'il était déjà accepté de tous, indiquait le prix de certaines transformations ; l'autre, le principe transformé de Carnot, indiquait le sens des transformations naturelles. Le premier principe, qu'admettait déjà la Thermochimie de Berthelot, affirme que dans les transformations de travail en chaleur et de chaleur en travail, la production ou la disparition d'une même quantité de travail correspond à la disparition ou à la création d'une même quantité de chaleur, quand le système de corps qui est le siège de la transformation se retrouve à la fin de l'opération dans le même état qu'au début. Le second principe qui, dans la théorie de Clausius, remplace le principe du travail maximum de Berthelot, affirme que la transformation de chaleur en travail n'est possible que si elle est accompagnée du passage d'une autre quantité de chaleur d'une température élevée à une température plus basse. Ce dernier principe montre donc que la chaleur, qui n'est pas entièrement convertible en travail, n'est pas, en tous points, « équivalente » à celui-ci et, qu'en particulier, la chaleur dégagée dans une transformation, même en l'absence d'une production ou d'une absorption de travail, ne mesure pas la variation de la capacité que possède le système d'accomplir du travail. Il résulte du principe de Carnot que cette capacité s'épuise peu à peu pour un système soustrait à toute

influence extérieure. Clausius créa la notion abstraite d'*entropie* pour la traduction analytique du second principe, et énonça la loi de l'accroissement de l'entropie d'un système isolé.

Le second principe, plus difficile à comprendre que le premier, fut long à pénétrer tous les esprits, et les chimistes ne l'accueillirent qu'assez tard. Horstmann est le premier à avoir montré, en 1873, le parti que pouvait tirer la Chimie de la loi de l'accroissement de l'entropie pour la prévision des réactions et, par suite, pour la mesure de l'affinité. La notion d'entropie, extrêmement abstraite, est malheureusement un instrument analytique d'un maniement difficile. L'isolement d'un système, qui est requis pour que la loi de Clausius puisse s'appliquer, est rarement réalisé dans la pratique. L'utilisation de la loi nécessite par suite une énumération préalable de tous les corps avec lesquels le système chimique étudié peut être en relations. Il fallait donc à la Chimie des règles de prévision d'une utilisation plus simple, quoique mathématiquement équivalentes au second principe de la théorie de Clausius. Elles furent données par Gibbs en 1876, dans une œuvre qui est une des plus importantes et des plus riches de la Chimie théorique.

Massieu avait déjà montré, en 1869, que toutes les propriétés d'un fluide peuvent se déduire de la connaissance d'une fonction des variables qui définissent son état et il avait donné la forme de cette fonction quand les variables indépendantes sont, soit le volume et la température, soit la pression et la température. On comprend que les *fonctions caractéristiques* de Massieu, puisqu'elles suffisaient à connaître toutes les

propriétés d'un fluide, devaient permettre de définir aussi ses conditions d'équilibre et le sens des transformations qu'il pouvait subir. Gibbs montra que ces mêmes fonctions étaient assujetties à toujours varier dans le même sens quand l'évolution du système se fait à température et volume constants, ou à température et pression constantes. Duhem donna à ces fonctions le nom de *potentiel thermodynamique sous volume constant* ou *sous pression constante*, pour souligner leur analogie avec la fonction potentielle en Mécanique.

Reprenant, en 1882, à la lueur du principe de Carnot, et indépendamment de Gibbs, le problème de la prévision des réactions chimiques, Helmholtz montra qu'il y avait lieu de distinguer « entre les affinités qui peuvent se transformer en d'autres sortes de travail et les affinités qui ne peuvent se manifester que sous forme de chaleur » (1).

Ce n'est pas, selon Helmholtz, la chaleur dégagée dans une réaction chimique à volume constant qui peut mesurer son affinité, mais la variation de son *énergie libre*, c'est-à-dire le travail maximum que la réaction peut fournir à température invariable. Le calcul de l'affinité et, par suite, la prévision des réactions, se ramènent, dans chaque cas, au calcul de la variation de l'énergie libre. Helmholtz indiqua comment on pouvait faire ce calcul et il montra, en particulier, que la force électromotrice d'une pile réversible fournit une mesure de la variation d'énergie

(1) Helmholtz, *Sur la Thermodynamique des phénomènes chimiques*, traduction P. Duhem. *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, Paris, 1886. Introduction, p. xi.

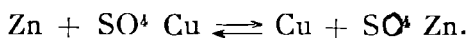
libre qui accompagne la réaction dont la pile est le siège.

Dans l’étude des lois de la transformation de l’énergie chimique en énergie électrique, la pensée d’Helmoltz avait suivi le progrès de la Thermodynamique. En 1847, dans son travail de jeunesse sur la *conservation de la force*, il voyait dans la chaleur dégagée par la réaction qui avait lieu dans la pile l’équivalent de l’énergie électrique fournie par celle-ci, ce qui lui permettait d’en calculer la force électromotrice. Trente-cinq ans plus tard, renseigné par le principe de Carnot sur les relations exactes du travail mécanique et de la chaleur, Helmholtz montrait que la force électromotrice de la pile ne fournissait pas une mesure de la variation de son énergie totale, mais de son énergie libre.

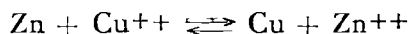
La théorie des piles et celle de l’affinité chimique sont restées étroitement liées dans leur développement, et les travaux d’Arrhénius sur la *dissociation électrolytique*, publiés à partir de 1884, comme les recherches contemporaines de Van’t Hoff sur la *théorie des solutions*, allaient resserrer les liens de la Physique et de la Chimie. S’appuyant sur ces deux ordres de travaux, en même temps que sur la théorie thermodynamique des piles, due à Helmholtz, Nernst montra que la force électromotrice d’une pile réversible comme la pile Daniell et, par suite, l’affinité de la réaction dont cette pile est le siège, peuvent se représenter par la somme de deux termes qui correspondent à chacune des deux électrodes. La pile Daniell est, comme on sait, formée par deux compartiments, contenant l’un, une solution de sulfate de zinc, l’autre, une solution de sulfate de cuivre. Dans



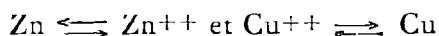
chaque solution plonge une électrode du même métal que celui du sel dissous. La force électromotrice de la pile réversible est, si l'on néglige la faible différence de potentiel qui existe au contact des deux liquides, égale à la somme des deux différences de potentiel qui correspondent à chacun des contacts d'une électrode avec la solution dans laquelle elle plonge. Le passage du courant dans la pile s'accompagne de la réaction chimique suivante :



Le zinc passe à l'état d'ion  $\text{Zn}^{++}$  dans la solution de son sulfate, tandis que l'ion  $\text{Cu}^{++}$  de la solution de sulfate de cuivre se transforme en métal et se porte sur l'électrode correspondante. La réaction qui s'accomplit dans la pile Daniell peut encore s'écrire :



Elle peut être considérée comme la superposition des deux réactions simples suivantes :



qui s'accomplissent dans chacun des compartiments de la pile. Le calcul de la force électromotrice de la pile et celui de l'affinité de la réaction globale se ramènent donc au calcul de deux termes qui correspondent à chacun des deux *demi-éléments* de la pile. Grâce aux lois des solutions étendues qui, d'après Van't Hoff, sont identiques à celles des gaz parfaits, et grâce aussi à l'extension qu'on peut faire de ces lois, d'après Arrhénius, aux solutions d'électrolytes, Nernst a pu calculer le travail qui correspond à chacune des deux réactions simples précédentes.

La théorie de Nernst permet de comparer à une même température les différences de potentiel correspondant à divers demi-éléments, formés, comme ceux qui constituent la pile Daniell, par une électrode métallique plongeant dans la solution d’un sel de même métal. Il suffit pour cela de mesurer la force électromotrice des différentes piles réversibles obtenues en accouplant les divers demi-éléments à un même *demi-élément type*. Comme les valeurs obtenues de la force électromotrice dépendent de la concentration de la solution, on fixe cette concentration à une valeur unique et connue pour toutes les solutions employées. On obtient ainsi pour chaque électrode un nombre qui est le *potentiel électrolytique* du corps simple dont elle est formée. Quand on a établi, comme il vient d’être dit, le tableau des potentiels électrolytiques des divers métaux, on peut, par une simple différence, calculer la force électromotrice de chaque pile réversible analogue à la pile Daniell et, par conséquent, l’affinité de la réaction correspondante.

On comprend tout le parti qu’on peut tirer de cette théorie de *l’électro-affinité* pour la prévision des réactions chimiques. Quand on a classé, par exemple, les divers métaux d’après les valeurs de leur potentiel électrolytique, on sait dans quel ordre ils peuvent être chassés par d’autres métaux de la solution de leurs sels. A la condition de bien spécifier les conditions de chaque réaction et, en particulier, la valeur de la concentration des solutions, la théorie de Nernst nous ramène aux tables d’affinités de Bergman et à la théorie électrochimique de Davy et de Berzélius. On voit combien il devient utile d’exa-

miner les théories anciennes à la lueur des acquisitions nouvelles et l'on comprend tout l'intérêt que peut présenter l'histoire de la Science, au point de vue même de la recherche.

La théorie des piles et celle de l'affinité chimique ont donc suivi le développement de la Thermodynamique. A l'acquisition de chacun des principes de cette science correspond une grande étape de chaque théorie. Nernst, en ajoutant aux deux grandes propositions sur lesquelles la Thermodynamique est fondée une hypothèse qui est parfois considérée comme un troisième principe, a réalisé un nouveau progrès dans la théorie de l'affinité.

Nous avons dit que la variation de l'énergie libre d'un système est différente de la variation de son énergie interne. Helmholtz, à qui l'on doit cette distinction, a établi la relation différentielle qui lie les deux quantités à une même température (1).

Comme la variation d'énergie interne d'un système qui est le siège d'une transformation chimique à volume constant est égale à la chaleur dégagée dans la réaction, on voit que l'équation d'Helmholtz définit, à une température donnée, l'énergie libre en fonction de la chaleur de la réaction. On comprend

(1) La relation d'Helmholtz, qu'on obtient par une combinaison des équations qui traduisent les deux principes de la Thermodynamique, s'écrit :

$$A - U = T \frac{dA}{dT}$$

A et U représentent respectivement la variation de l'énergie libre et celle de l'énergie interne d'un système entre deux états ;  $dA$  est l'accroissement de A qui correspond à un accroissement  $dT$  de la température, pour deux transformations qui s'effectuent entre les mêmes limites du volume.

que si l’on sait exprimer celle-ci en fonction de la température, l’équation d’Helmholtz peut fournir par intégration la valeur de la variation de l’énergie libre, et par suite de l’affinité de la réaction à toute température. Comme l’intégration introduit une constante arbitraire, il est nécessaire, pour déterminer celle-ci, de connaître l’affinité de la réaction à *une* température déterminée. Nernst a défini la constante en supposant que la variation de l’énergie libre, ou celle de l’énergie interne, égales à la température du zéro absolu, comme le montre déjà la relation d’Helmholtz, sont encore égales au voisinage de cette température (1).

Grâce à l’hypothèse de Nernst, la détermination de l’affinité d’une réaction en système condensé, c’est-à-dire entre substances solides ou liquides, se ramène à la mesure de quantités physiques qui sont, d’une part, les chaleurs spécifiques des substances qui participent à la réaction et, d’autre part, la chaleur de la réaction au zéro absolu (2).

Aux très basses températures, on peut confondre la variation de l’énergie libre avec celle de l’énergie interne, ce qui explique le succès du principe de

(1) Autrement dit :

$$\frac{dA}{dT} = \frac{dU}{dT} \text{ pour } T = 0$$

Les deux courbes représentant les variations de A et de U en fonction de T ont, pour  $T = 0$ , une tangente commune parallèle à l’axe des T.

(2) Cette quantité est le premier terme  $Q_0$  du développement en série par lequel Nernst représente la chaleur de la réaction à une température quelconque :

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \gamma T^3 + \dots$$

Les chaleurs spécifiques des corps qui participent à la réaction interviennent dans le calcul des coefficients  $\alpha, \beta, \dots$

Berthelot dans la prévision des réactions entre substances solides ou liquides à températures *suffisamment* basses. La théorie thermodynamique de l'affinité conduit à considérer comme une première approximation la règle formulée par Berthelot.

Le principe de Nernst, en ramenant la solution du problème de l'affinité à la détermination de données thermiques, oriente ce problème dans une direction nouvelle et définit la contribution que la Physique doit encore lui apporter et qui relève entièrement de l'Atomistique, puisqu'il s'agit de calculer les données thermiques nécessaires au calcul de l'affinité à partir des propriétés connues des atomes. « La physique moderne possède déjà des modèles d'atomes qui se rapprochent de la réalité, et permettent ainsi d'expliquer quantité de propriétés mécaniques, électriques, magnétiques et optiques des corps. Il reste encore à expliquer au moyen des atomes et des électrons, les transformations chimiques, et pour cela le théorème de Nernst est d'une grande utilité puisqu'il réduit à une série de constantes simples à déterminer le travail préparatoire pour l'étude de l'ensemble des phénomènes chimiques.

« Le travail du physicien consiste donc à calculer ces constantes à partir des propriétés de l'atome. Ces constantes sont déterminées pour la plupart par des mesures calorimétriques. Avec lui s'ouvre une des grandes perspectives de la thermochimie (1). »

Le principe de Nernst est donc, en quelque sorte, le pont par lequel la question de l'affinité chimique

(1) Max Born, *La constitution de la matière*, traduction H. Bellenot, Paris, 1922, p. 55.

passé du domaine de la Thermodynamique dans celui de l’Atomistique.

Le calcul des chaleurs spécifiques des corps solides a été abordé par Einstein en 1907, à partir de la *Théorie des quanta*. La question a été reprise en 1910 par Nernst et Lindemann, puis, en 1912, par Debye à qui l’on doit la formule la plus satisfaisante pour représenter les variations de la chaleur atomique des corps mono-atomiques en fonction de la température. Nernst, enfin, a cherché à calculer les chaleurs moléculaires des solides polyatomiques comme les sels <sup>1</sup>.

Par ces déterminations théoriques, le problème de l’affinité chimique s’engage dans la nouvelle voie que nous venons de définir. Il reste maintenant à calculer, à partir des propriétés de l’atome, la chaleur de la réaction au zéro absolu. Nul ne songera à s’étonner que la Physique, qui a déjà calculé les chaleurs spécifiques des gaz au moyen des hypothèses de la théorie cinétique des corps, entreprenne l’étude des chaleurs spécifiques des solides, au moyen d’un autre système d’hypothèses, mais le calcul des chaleurs de réactions est une question qui intéresse directement la Chimie. L’Atomistique ne pourra l’aborder qu’autant que les hypothèses sur lesquelles elle se fonde, et qui ont été primitivement choisies pour expliquer les faits qui relèvent de la Physique, permettront d’expliquer les propriétés chimiques de la matière. Tout progrès réalisé dans cette voie par l’Atomistique

(1) L’application de la théorie de Nernst n’est pas limitée aux seules réactions entre substances solides. On peut, en effet, calculer thermodynamiquement l’affinité d’une réaction en milieu gazeux ou en solution étendue, à partir de l’affinité de la même réaction entre corps solides.

resserrera les liens qui unissent la Chimie à la Physique. C'est en cela que réside l'intérêt philosophique de l'étude que nous avons entreprise.

La contribution de l'Atomistique au problème de l'affinité chimique, que nous avons envisagée jusici comme le complément nécessaire des progrès successifs que la Thermodynamique a fait faire à ce même problème, se pose d'une manière plus directe quand on veut bien remarquer que la Thermodynamique n'a jamais entrepris que la *mesure* de l'affinité chimique et qu'elle a laissé complètement de côté, conformément à son esprit, ce qui se rapporte à *l'explication* des phénomènes qui intéressent cette question. Bergman, comme Berthollet et Berzélius, avait, nous l'avons vu, ses théories explicatives de l'affinité, mais elles étaient insuffisamment établies sur l'expérience et les savants du milieu du xix<sup>e</sup> siècle ne tardèrent pas à abandonner des spéculations théoriques que la Science de leur époque ne pouvait pas encore aborder. « Aujourd'hui, écrit G. Salet en 1868, toute théorie de l'affinité serait prématurée ; on est cependant assez avancé pour préciser l'étendue et les difficultés du problème, ce qui est un premier pas fait vers sa solution.

« Il est clair, par exemple, que la théorie de l'électricité y conduira tôt ou tard, car l'action chimique est intimement liée aux phénomènes électriques qui en reproduisent fidèlement les diverses particularités. Mais la théorie de l'électricité est elle-même à établir » (1).

Les progrès dans l'étude de l'électrolyse et dans la théorie des piles n'ont fait que confirmer ces

(1) *Dictionnaire de Chimie* de Würtz, article affinité, p. 78 AB.

prévisions, en ce qui concerne les relations des phénomènes chimiques et des phénomènes électriques, et c'est parce que la Physique possède aujourd'hui une théorie assez avancée de l'électricité qu'il lui est permis d'aborder dans toute son ampleur le problème de l'affinité chimique.

---



## CHAPITRE II

# LA BASE DES THÉORIES EXPLICATIVES QUE L'ATOMISTIQUE PROPOSE A LA CHIMIE : LE MODÈLE DE RUTHERFORD ET BOHR.

Les particules électrisées : l'électron. — L'atome de J.-J. Thomson. — L'atome de Rutherford. — L'atome de Bohr. — Les travaux de Moseley. — Les niveaux d'énergie. — La structure du noyau atomique : les isotopes.

La notion d'atome a été, on le sait, introduite dans la Science par la Chimie. C'est pour expliquer les lois de discontinuité dans la composition des corps formés des mêmes éléments que Dalton, reprenant les conceptions des philosophes atomistes, admit que chaque corps pur est formé de molécules identiques, et que chacune de ces molécules est constituée par l'assemblage d'atomes d'autant de sortes qu'il entre d'éléments chimiques dans la composition du corps pur.

L'atome du chimiste est considéré comme inséparable ; c'est la plus petite quantité de matière qui puisse exister à l'état de combinaison. Les atomes des divers éléments, irréductibles les uns aux autres, sont les matériaux divers qui entrent dans la cons-

titution de tous les corps. Cette conception suffit à expliquer les faits de la Chimie, mais elle se montre insuffisante dans le domaine de la Physique. La complexité de structure de l’atome nous est révélée par les lignes innombrables de certains spectres, comme celui du fer, spectres qui ont une origine atomique. Indépendamment de toute idée préconçue sur l’origine d’une pareille émission, il est certain que l’atome qui la produit n’est pas simple dans sa constitution. Avant de chercher à pénétrer son mécanisme, il faut évidemment connaître la nature des particules qui le constituent par leur assemblage.

C’est en 1897 que fut découvert le premier constituant universel de tous les atomes : *l’électron*, véritable grain d’électricité négative qui, toujours identique à lui-même, se révèle dans des phénomènes très variés. C’est lui qui joue le premier rôle dans les explications que l’Atomistique tente de donner aujourd’hui des propriétés chimiques de l’atome.

La structure atomique de l’électricité avait été imaginée par Helmholtz, dès 1881, et exposée dans les conférences qu’il fit à cette époque en mémoire de Faraday. Cette hypothèse, qui suffit à expliquer l’importante loi de l’électrolyse découverte par cet illustre physicien, s’impose dès qu’on admet la constitution atomique de la matière.

La structure atomique de l’électricité une fois admise, on peut calculer aisément la valeur de la charge élémentaire, liée à un atome monovalent, et qui ne saurait être que le quotient de la quantité d’électricité qui libère un atome-gramme d’un corps monovalent dans l’électrolyse par le nombre d’atomes contenus dans un atome-gramme. (Nombre d’Avo-

gado.) L'idée d'Helmholtz, qui explique aussi simplement la loi de Faraday que l'hypothèse atomique rend compte des lois des combinaisons, reçut une confirmation expérimentale remarquable par la découverte des rayons cathodiques et des phénomènes radioactifs. Le sens de la déviation que subissent les rayons cathodiques sous l'influence d'un aimant, dans l'ampoule où ils sont produits, montre que ces rayons sont constitués par une émission d'électricité négative issue de la cathode. Cette constitution est confirmée par l'étude de la déviation que subit l'émission sous l'influence d'un champ électrique. Quand on admet que l'émission est discontinue et que les particules dont elle est formée sont identiques, on peut, en attribuant à chaque particule une masse  $m$  et une charge électrique  $e$ , déterminer, par applications des théorèmes généraux de la Mécanique, la relation qui lie les quantités  $m$  et  $e$  à certaines grandeurs mesurables. Il s'introduit naturellement dans les relations obtenues le rapport  $\frac{e}{m}$  qu'on peut déterminer ainsi. On ne saurait calculer séparément la valeur de  $e$  et celle de  $m$  sans une hypothèse nouvelle. Si l'on admet encore, comme il paraît naturel de le faire, que la valeur de  $e$  est égale à celle de la charge élémentaire liée à un atome monovalent dans l'électrolyse, il est possible de calculer  $m$  et l'on trouve que la masse de chaque particule ou électron est un peu supérieure à la 2000<sup>e</sup> partie de la masse de l'atome d'hydrogène.

Les ampoules à rayons cathodiques sont le siège d'une autre émission, de sens opposé à celle que nous venons d'étudier, qui se dirige sur la cathode

au lieu de s'en éloigner, et qu'on peut mettre en évidence en pratiquant dans cette électrode de petits canaux. Les rayons *canaux* qu'on observe alors sont constitués par une émission d'électricité positive, comme l'indique le sens de la déviation que leur fait subir un aimant. Des méthodes analogues à celles dont nous avons donné le principe à propos des rayons cathodiques permettent de calculer le rapport  $\frac{e}{m}$  qui correspond aux particules dont ils peuvent être formés. Mais ici, l'interprétation des résultats n'est pas aussi simple que pour les rayons cathodiques, ce qui s'explique par le fait que les ions, qui forment les rayons canaux et qui ne peuvent être que des atomes ayant perdu un ou plusieurs électrons, captent de nouveau un électron dans leur parcours et reviennent ainsi à l'état neutre ou se rechargent encore par perte d'un nouvel électron.

Les hypothèses qui ont servi à la détermination de la charge et de la masse de l'électron sont justifiées par l'accord de la valeur du rapport  $\frac{e}{m}$ , obtenu comme il vient d'être dit, et des valeurs qu'on peut obtenir par des méthodes distinctes, utilisant la dispersion de la lumière ou le déplacement et la division par un champ magnétique des raies spectrales (effet Zeeman). Enfin, il est possible de déterminer directement la charge de l'électron. Le physicien Milikan, à qui l'on doit les mesures les plus précises faites dans ce but, constate, en étudiant le mouvement de gouttelettes microscopiques dans l'air ionisé, et sous l'influence d'un champ électrique, que la charge portée par ces particules est un multiple d'une quantité qui est précisément égale à celle qu'on

peut déduire des phénomènes de l'électrolyse. Telles sont les preuves essentielles que l'on possède aujourd'hui de la structure corpusculaire de l'électricité. On peut considérer que cette structure est établie avec le même degré de certitude que la structure atomique de la matière, et l'accord excellent des méthodes qui permettent d'obtenir la charge de l'électron est, en ce qui concerne la structure de l'électricité, une preuve comparable à celle que fournit, au point de vue de la structure atomique de la matière, l'accord remarquable des diverses méthodes qui ont été utilisées pour déterminer le nombre d'Avogadro.

Qu'est-ce maintenant que l'électron : un centre de convergence de lignes de forces ou une couche sphérique uniforme d'électricité négative ? Disons, avec Sommerfeld, que « si presque tous les phénomènes physiques nous prouvent l'existence de l'électron, il est cependant bien difficile, sinon impossible, d'en donner une représentation » (1).

L'incertitude des hypothèses qui peuvent être faites sur la nature, la forme et la constitution de ce grain d'électricité ne retranche rien à la valeur des résultats obtenus. Il y a toujours, à une époque donnée, un terme à notre connaissance sur la structure de la matière. Tandis qu'il y a quarante ans, notre curiosité s'arrêtait devant l'atome, entité mystérieuse que le chimiste utilisait dans ses explications, nous pénétrons aujourd'hui sa constitution jusqu'à cette autre entité non moins mystérieuse qu'est l'électron.

(1) A. Sommerfeld, *La constitution de l'atome et les raies spectrales*, traduction H. Bellenot. Premier fascicule, p. 8.

L'étude des corps radioactifs nous montre que des émissions analogues à celles des rayons canaux et des rayons cathodiques peuvent se produire naturellement (rayons  $\alpha$  et  $\beta$ ). La détermination du rapport  $\frac{e}{m}$  pour ces deux sortes de rayons montre au surplus que les rayons  $\beta$  sont des rayons cathodiques de grande vitesse, et que les rayons  $\alpha$  ne peuvent être constitués que par des atomes d'hélium portant deux charges élémentaires positives, c'est-à-dire deux charges égales en valeur absolue à celle d'un électron. La preuve de l'existence de l'hélium dans les émissions radioactives est donnée par la spectroscopie. La radioactivité ne s'observe que pour les corps simples de masse atomique élevée ; on ne saurait donc, sans hypothèse, utiliser, pour tous les éléments, les renseignements que peuvent nous donner sur la structure de la matière l'émission des corps radioactifs. Cependant, la faible activité  $\beta$  que révèlent le *rubidium* et le *potassium* est un argument en faveur de cette hypothèse que la radioactivité n'est pas un caractère des seuls atomes lourds, mais une propriété générale de la matière qui, comme bien d'autres propriétés de l'atome, est en relation avec la masse de celui-ci.

On va donc toujours retrouver, au terme des explications que fournira l'Atomistique, ces corpuscules électrisés que sont les ions et les électrons. Les développements les plus récents de nos connaissances sur la structure des atomes font jouer dans nos théories, à la notion de matière, un rôle de plus en plus effacé. La matière, telle que nous l'observons, ne serait autre chose qu'un assemblage de particules électrisées positives ou négatives. A bien considérer, la notion

de charge électrique n'est ni plus obscure, ni plus claire que celle de matière. L'électricité, comme le soufre ou l'hydrogène, ne saurait être définie que par l'ensemble des propriétés sensibles qui se rapportent à chacune de ces entités.

Si la découverte de phénomènes nouveaux conduit un jour le physicien à substituer aux explications électriques des explications d'une autre nature, le contenu et l'énoncé même des lois physiques, exprimées au moyen des sensations qu'elles relient les unes aux autres, ne seront pas modifiés. Tout ce qu'on peut reprocher à la Science, c'est de ne pas indiquer, dans la définition d'une entité, *toutes* les sensations possibles qui s'y rapportent, ce qui revient à lui reprocher de ne pas être achevée.

Les explications de l'Atomistique contemporaine utilisent donc la notion de charge électrique. « Comme, jusqu'à présent, écrit J.-J. Thomson, on n'a rien trouvé qui ne puisse être résolu en électrons et particules positives, il est naturel de construire une théorie de la structure de l'atome en le supposant formé de ces deux éléments. Il ne faut pas oublier, cependant, que les moyens que nous avons à notre disposition pour déceler l'existence de corps chargés électriquement dépassent de beaucoup en puissance ceux dont nous disposons vis-à-vis de ceux qui ne le sont pas, et que, s'il existe dans l'atome des constituants neutres, ils pourront, dans la plupart des cas, échapper à nos recherches (1). »

Cette remarque a son importance, et si nous savons

(1) J.-J. Thomson, *L'électron en chimie*, traduction R. Fric, Paris, 1926, p. 3.

déjà que la masse de ces constituants neutres doit être très petite par rapport à celle des particules positives, leur découverte peut être appelée à modifier complètement dans l'avenir la nature des théories sur la structure de l'atome.

Il est certains résultats de la Science dont on ne peut comprendre pleinement la signification qu'en faisant l'histoire des acquisitions expérimentales et des démarches de l'esprit dont ils sont l'aboutissement. Il n'y a, à notre avis, qu'un moyen de pénétrer la valeur du modèle atomique dont font aujourd'hui usage les physiciens : c'est de suivre les transformations successives qu'il a fallu faire subir au premier modèle de Lord Kelvin, en cherchant à séparer nettement les acquisitions de l'expérience et leur interprétation théorique.

Le premier modèle que nous rappellerons ici est celui que Lord Kelvin proposa, dès 1902, pour représenter l'atome. Si l'on veut construire celui-ci avec des charges positives et négatives, qui s'attirent conformément à la loi de Coulomb, on ne saurait réaliser la stabilité de l'édifice sans supposer que ces charges se pénètrent. L'atome de Lord Kelvin était constitué par une sphère uniformément pleine d'électricité positive, et à l'intérieur de laquelle étaient placés les électrons, dont la charge négative totale neutralisait exactement la charge positive de la sphère. On voit sur ce premier schéma tous les défauts que peuvent avoir les représentations de l'Atomistique. Il s'agit toujours, avec un nombre restreint de propriétés connues, de réaliser une représentation complète de l'atome, ce qui ne peut être obtenu qu'en attribuant à cette représentation des caractères arbi-



traires, étrangers à l'expérience, et choisis seulement pour satisfaire à des exigences de simplicité ou de symétrie. Les caractères arbitraires, ajoutés aux autres, permettent, il est vrai, par leur combinaison avec ceux-ci, des prévisions plus variées et plus riches. Dans le domaine des théories de la matière, comme dans bien d'autres domaines de la connaissance, il nous faut, pour les besoins de l'action, des représentations ou des explications complètes, même arbitraires. Si le savant ne trouve pas toujours ce qu'il recherche, il ne saurait faire cette recherche sans avoir une idée préconçue sur ce qu'il veut trouver.

Le modèle de Lord Kelvin, perfectionné par J.-J. Thomson, se montra capable d'expliquer un assez grand nombre de faits. La nature vibratoire des émissions atomiques nombreuses que la spectroscopie révèle ne saurait être attribuée qu'à une vibration des électrons. Comme on sait qu'une particule électrisée, placée à l'intérieur d'une sphère uniformément remplie d'électricité, est soumise à une force dirigée vers le centre et proportionnelle à la distance de la particule à ce centre, on comprend que les électrons exécutent autour de ce point des mouvements vibratoires de période bien déterminée, qui sont à l'origine des émissions spectrales de l'atome. Cette constitution une fois admise, le nombre des électrons et la configuration de leurs trajectoires sont déterminés de manière à expliquer les propriétés connues de l'atome. La valeur d'un pareil schéma ne peut se révéler que par son aptitude à expliquer un grand nombre de faits et à en faire prévoir d'autres, sans jamais conduire à des contradictions. J.-J. Thomson parvint à établir que le nombre des électrons devait

être égal à la moitié environ de la masse atomique. Ce modèle permit encore à Lorentz de faire la théorie du phénomène de Zeeman, mais il échoua dans l'explication des régularités que l'on peut observer dans la position des raies spectrales et, en particulier, des raies de l'hydrogène (loi de Balmer). Il se montra insuffisant pour expliquer complètement le phénomène de Starck (séparation des raies spectrales sous l'influence d'un champ électrique). Enfin, dans le calcul de la déviation que subissent les particules  $\alpha$  en traversant la matière, le modèle de J.-J. Thomson conduisit à des valeurs notablement inférieures à celles qu'indiquèrent, en 1909 et en 1913, les travaux de Geiger et de Marsden. C'est pour expliquer les résultats obtenus par ces deux chercheurs, qui étaient ses élèves, que Rutherford fut conduit à modifier en 1911 le modèle de J.-J. Thomson.

D'après Rutherford, la déviation que subissent, à la traversée de minces feuilles métalliques, les particules  $\alpha$  qui, comme nous l'avons dit, sont chargées d'électricité positive, est due à une action électrique. Pour expliquer les grandes valeurs que prennent ces déviations et, par conséquent, l'intensité notable du champ qui provoque cette dispersion, Rutherford suppose que le champ est dû à un noyau atomique très dense, chargé positivement, et loin duquel sont placés les électrons. L'expérience montre que les éléments qui ont la plus forte masse atomique sont ceux qui produisent les déviations les plus notables. En supposant que la répulsion exercée par le noyau sur la particule  $\alpha$  obéit à la loi de Coulomb, on peut, de la valeur observée pour la déviation, déduire la grandeur de la charge positive du noyau et aussi

la plus petite distance à laquelle la particule se rapproche du centre du noyau, c'est-à-dire une limite supérieure du rayon de celui-ci. On trouve ainsi que la charge du noyau est très sensiblement égale à la moitié de la masse atomique et que son rayon est considérablement plus petit que celui de l'atome ( $10^{-16}$  cm. au lieu de  $10^{-8}$  cm). Rutherford explique que les électrons extérieurs, attirés par le noyau positif, ne « tombent » pas sur celui-ci parce que ces électrons tournent autour de lui, comme les planètes, autour du soleil. A ce point de vue, l'atome de Rutherford présente la configuration du système solaire, et la loi de l'attraction que le noyau exerce sur les électrons planétaires est, on le sait, la même fonction de la distance que la loi de Newton.

Van den Broek supposa en 1913 que le nombre des électrons planétaires de l'atome était égal au numéro d'ordre de l'élément chimique correspondant dans la classification périodique établie vers 1870 par Mendéléief.

On sait que ce savant, classant les éléments par ordre croissant de leurs masses atomiques, constata une périodicité dans leurs propriétés chimiques, la période étant formée par huit éléments. Pour établir le tableau dans son entier, il fallut laisser des places vides correspondant à des éléments inconnus et inverser dans quelques cas l'ordre naturel des masses atomiques (argon, potassium; cobalt, nickel;...). L'idée fondamentale de la classification périodique est donc que chaque élément peut être caractérisé par un numéro d'ordre indépendant des découvertes possibles d'éléments nouveaux. Préparée par la classification des métalloïdes de Dumas et par celle des métaux

de Thénard, solidement établie sur les résultats d’un siècle environ de patientes investigations, ne faisant appel à aucune hypothèse, l’œuvre de Mendéléief, qui se borne à classer des faits d’expérience, mais d’une manière extrêmement suggestive, est bien caractéristique des méthodes par lesquelles la Chimie pure s’élève aux idées les plus générales. La classification périodique des éléments, qui devait être appelée à jouer un si grand rôle dans les théories modernes sur la structure de l’atome, est une des bases expérimentales les plus solides de ces théories. Il est bon de le rappeler bien haut, à l’heure où la Physique offre à la Chimie des modèles de structure qui semblent avoir été complètement établis en dehors de cette dernière science.

L’hypothèse de Van den Broek est la première tentative faite pour intégrer dans le modèle de Rutherford les propriétés chimiques de l’atome. L’état de ce modèle, au moment où cette tentative fut faite, et l’indétermination qui subsistait encore dans le nombre des électrons planétaires définissaient la « région » du modèle qui allait être réservée à l’interprétation des propriétés chimiques. Il est impossible de méconnaître le rôle qu’ont joué ici, comme dans le développement de bien d’autres théories, les circonstances historiques qui ont présidé au développement de nos connaissances. L’idée première de Van den Broek ne devait pas être abandonnée, et c’est toujours la même région superficielle de l’atome qui est réservée aujourd’hui à « l’explication » des propriétés chimiques.

Comme la charge positive du noyau est équivalente à celle de tous les électrons planétaires, l’hy-

pothèse de Van den Broek, qui fixe le nombre de ces électrons, fixe aussi la charge du noyau, qui doit contenir autant de charges positives élémentaires que le numéro d'ordre de l'élément dans la classification périodique contient d'unités. Ainsi, les propriétés chimiques fixent la charge du noyau atomique, et le souci de rappeler dans le modèle la neutralité chimique de l'atome rend la structure du noyau solidaire de celle de l'atmosphère d'électrons qui l'entoure.

A l'époque même où Van den Broek précisait ainsi la constitution de cette atmosphère, le physicien danois Niels Bohr, abandonnant résolument les hypothèses de l'Electrodynamique classique, établissait sur des idées extrêmement audacieuses la théorie de l'atome qui devenait avant tout celle de l'émission des raies spectrales. Avant les travaux de Bohr, parus en 1913, régnait, depuis le début du siècle, la *Théorie des électrons*, vaste synthèse, due surtout à Lorentz, de tous les faits de l'Electromagnétisme, de l'Optique, du Rayonnement et même, grâce au complément que lui apportait en 1905 la Théorie de la relativité restreinte, de la Mécanique newtonienne. La Théorie des électrons de Lorentz avait succédé à la *Théorie électromagnétique* de Maxwell, laquelle avait elle-même succédé à la *Théorie des actions à distance* qui, sous l'influence des idées newtoniennes, était admise dans la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Après l'œuvre d'Einstein, la Théorie des électrons expliquait la majorité des faits physiques. On comprend alors le bouleversement qu'allaient apporter dans la Science les idées véritablement révolutionnaires de Bohr. Ce physicien, dans la théorie qu'il édifiait de la structure de l'atome et de l'émis-

sion des raies spectrales, reprenait la *Théorie des quanta*, introduite par Planck en 1901, dans l’étude du rayonnement thermique en équilibre dans une enceinte isotherme (rayonnement du corps noir).

Tandis que les théories fondées sur les raisonnements classiques ne permettaient pas d’expliquer correctement les faits observés, la théorie de Planck conduisait à un accord remarquable avec l’expérience. Elle était basée sur cette hypothèse que l’énergie émise par un vibreur est un multiple d’une quantité  $h\nu$ ,  $h$  étant une constante universelle,  $\nu$  désignant la fréquence de la radiation émise par le vibreur. Malgré le succès remarquable obtenu par Planck dans l’utilisation de cette hypothèse, l’idée que l’énergie pouvait être émise ou absorbée d’une manière discontinue, alors que sa propagation se fait d’une manière continue, fut accueillie avec réserve et scepticisme par les physiciens. Cependant, Einstein, reprenant en 1905 les idées de Planck, s’en servit pour faire la théorie de l’effet photo-électrique (émission d’électrons par les métaux sous l’influence d’une radiation de courte longueur d’onde), les théories classiques ne permettant pas d’expliquer que la vitesse des électrons expulsés dépend de la longueur d’onde ou de la *couleur* de la radiation employée. La Théorie des quanta permit à Einstein de lever aisément cette difficulté. La même théorie fut encore utilisée par Einstein en 1907 pour expliquer la décroissance rapide, vérifiée par Nernst et par ses élèves, de la chaleur spécifique des corps solides aux basses températures, phénomène qui était en contradiction avec la Mécanique classique. La Théorie des quanta qui triomphait ainsi dans trois ordres de faits distincts

devait nécessairement alors retenir l'attention des physiciens. C'est Bohr, en 1913, qui lui fit faire le progrès le plus décisif.

La théorie de l'émission des raies spectrales suppose tout d'abord qu'il n'y a qu'une infinité *discontinue* d'orbites effectivement parcourues par les électrons planétaires parmi l'infinité *continue* d'orbites prévues par la théorie classique, et que l'émission du rayonnement ne se produit que lorsqu'un électron passe de l'une à l'autre des orbites qu'il parcourt. La variation d'énergie qui correspond à ce *saut* est égale au produit  $h\nu$  de la même constante universelle  $h$  par la fréquence  $\nu$  de la radiation émise. Ces deux hypothèses conduisent directement à la démonstration de l'importante loi de Balmer, découverte comme un fait d'expérience vers 1885, et qui était restée comme un des phénomènes les plus énigmatiques de la Physique. L'extrême précision qu'on observe dans l'accord de la théorie et de l'expérience est celle même des mesures spectroscopiques.

Les conceptions de Bohr, malgré l'étrangeté de leur caractère, s'imposent donc par leur succès remarquable. Lewis rapporte la formule suivante de Bragg, qui définit heureusement l'aide que ces conceptions apportent à la Physique : « La théorie de Planck n'est pas tant un essai d'interprétation des phénomènes qu'une tentative pour rassembler en une seule toutes les difficultés. C'est dire que si cette difficulté est vaincue, un grand nombre d'autres disparaissent simultanément (1). »

(1) Lewis, *Traité de Chimie physique*, tome III, préface, p. v.

Peu de temps après que Bohr eut, dans ses deux mémoires de juin et de novembre 1913, établi sur des bases essentiellement nouvelles la théorie de la structure de l’atome, le jeune physicien Moseley, qui devait être tué aux Dardanelles en 1915, publia en décembre 1913 et en avril 1914 le résultat de ses recherches, qui compteront parmi les plus belles de notre siècle, sur les spectres des rayons X des éléments. Moseley, dont la carrière scientifique rappelle, par sa brièveté et son éclat, celle de Sadi-Carnot, établissait par ses travaux l’étroite parenté de tous les éléments et contribuait à préciser l’arrangement des électrons planétaires du modèle de Bohr, qu’il prenait pour base de ses déductions.

Les recherches de Moseley ont été préparées par la remarquable découverte faite par Laue en 1912. C’est cette découverte sensationnelle et « inattendue » (1) qui rendit possible la mesure précise des longueurs d’onde des rayons X. Si ces rayons sont caractérisés, comme les rayons lumineux, par des vibrations transversales, il doit être possible d’obtenir, avec les rayons X, des phénomènes de diffraction en tous points analogues à ceux qu’on observe pour les rayons lumineux. Malheureusement, il nous est impossible, étant donné l’extrême petitesse des longueurs d’onde des rayons X, de construire des « réseaux » analogues à ceux que l’Optique utilise, mais de constante (2) assez petite. Cette constante doit être, en effet, du même ordre de grandeur que

(1) A. Sommerfeld, *La constitution de l’atome et les raies spectrales* ; traduction Bellenot, premier fascicule, p. 139.

(2) On appelle ainsi la distance de deux traits successifs du réseau.



la longueur d'onde de la radiation pour laquelle le réseau doit être utilisé.

Laue eut l'idée vraiment géniale d'utiliser comme réseau des cristaux, dont la structure réticulaire était restée jusqu'alors une hypothèse. La tentative de Laue fut couronnée d'un succès complet. La disposition des taches de diffraction, assez complexe, puisqu'il s'agissait d'un réseau cubique et non d'un réseau plan comme ceux qu'on utilise en optique, fut trouvée conforme aux prévisions de la théorie. W.-H. Bragg et son fils perfectionnèrent en 1913 le dispositif de Laue en substituant à la *méthode par réfraction* qu'employait ce savant, une *méthode par réflexion*. C'est au moyen de cette dernière méthode que Moseley étudia les spectres de rayons X d'un grand nombre d'éléments. Il montra que ces spectres, qui présentaient entre eux une étroite parenté, ne différaient que par la position et l'écartement des raies qu'on pouvait grouper en séries, comme on rapproche les étoiles en constellations.

Moseley observa que le déplacement d'une même raie se fait régulièrement quand on passe d'un élément au suivant dans la classification de Mendéléïef, et il établit que la racine carrée de la fréquence correspondant à une même raie est une fonction sensiblement linéaire du rang occupé par l'élément dans la classification, c'est-à-dire de son *nombre atomique*. Ainsi se trouvait justifiée l'inversion qu'il avait fallu faire subir à certains éléments pour respecter leurs analogies chimiques. Le travail de Moseley, en établissant l'analogie des spectres de rayons X des divers éléments, conduisait naturellement à admettre l'analogie de constitution interne de tous les atomes,

Les rayons X qui sont, de toutes les radiations émises par la matière, celles dont la fréquence est la plus élevée, doivent provenir des régions profondes de l’atome, puisque les électrons les plus rapprochés du noyau sont ceux dont la rotation est la plus rapide. Ainsi, les recherches expérimentales de Moseley, comme les travaux théoriques de Bohr, allaient permettre de déterminer l’arrangement des électrons planétaires.

Il n’entre pas dans le plan de notre étude d’examiner en détail les améliorations successives qui ont été apportées à la théorie de Bohr et qui en ont fait un instrument d’une rare perfection dans le domaine de la spectroscopie. La structure de l’atome, imaginée par Bohr, est, avant tout, nous l’avons dit, une théorie de l’émission des raies spectrales. Elle ne saurait directement intéresser la Chimie si elle ne faisait appel à cette science pour préciser l’arrangement de ses électrons planétaires et si elle ne lui proposait, en échange, le modèle auquel elle aboutit.

Aussi nous contenterons-nous d’indiquer à quelles conceptions conduit la théorie de Bohr sur la répartition des électrons planétaires. Cette théorie suppose que ces électrons sont répartis sur des « couches » successives, chacune d’elles étant définie, non par la configuration géométrique des électrons qui la composent, mais par l’identité du rôle qu’ils jouent dans l’atome, ce rôle se modifiant d’une couche à l’autre.

On peut caractériser chaque couche par le travail  $W$  qu’il faut dépenser pour en extraire un électron et le faire sortir de l’atome. Cette extraction peut être réalisée, soit par une chute de potentiel  $V$ , soit en bombardant l’atome avec des rayons cathodiques,

soit encore en le soumettant à l'action de rayons X d'une fréquence  $\nu$  convenable. Si  $e$  représente la charge de l'électron, le travail  $W$  que nécessite son extraction est donné par l'une ou l'autre des relations :

$$W = Ve = h\nu ;$$

la première est évidente ; la seconde est une conséquence immédiate des postulats que nous avons indiqués plus haut. On voit que le travail  $W$  croît avec la fréquence  $\nu$  et, par conséquent, avec la profondeur de la couche. Inversement, quand un électron extérieur à l'atome vient se placer sur la même couche, l'énergie  $W$  est libérée au lieu d'être absorbée.

Si, maintenant, l'électron passe d'une couche à laquelle correspond un travail d'extraction égal à  $W'$  sur une couche à laquelle correspond le travail  $W$ , les deux quantités  $W$  et  $W'$  sont liées à la fréquence de la radiation émise par la relation :

$$W - W' = h\nu.$$

Nous avons vu que les méthodes de la spectroscopie à rayons X permettaient de mesurer la longueur d'onde et, par conséquent, la fréquence  $\nu$  de la radiation émise. Quand on connaît la constante de Planck  $h$ , ces méthodes permettent donc aussi de calculer le travail d'extraction  $W$  qui correspond à chaque couche.

L'accroissement de l'atome par couches successives, quand on parcourt la suite de tous les éléments, explique la variation régulière, observée par Moseley, dans la fréquence de la radiation d'un même groupe. Puisque la charge positive du noyau est évaluée par le nombre atomique, quand on prend

pour unité la charge positive équivalente à celle de l'électron, on comprend que l'attraction exercée par le noyau sur les électrons les plus profonds, attraction qui est proportionnelle à sa charge, ait pour effet de resserrer de plus en plus les orbites profondes et d'accroître ainsi la fréquence des rayons X qui leur correspondent.

L'attraction que le noyau exerce sur un électron superficiel est beaucoup plus faible, parce qu'elle est en grande partie masquée par la répulsion des autres électrons plus rapprochés du centre de l'atome.

Si l'on peut se faire une idée assez simple des actions subies par les électrons les plus profonds et les plus superficiels, il n'en est plus de même pour ceux qui se trouvent sur les couches intermédiaires.

La distribution des couches électroniques, auxquelles on donne plus volontiers aujourd'hui le nom de *niveaux d'énergie*, pour ne pas éveiller dans l'esprit l'idée qu'on a abandonnée de configurations géométriques régulières s'emboîtant les unes dans les autres, est un problème difficile, à la solution duquel concourent principalement les méthodes spectroscopiques, en ce qu'elles concernent non seulement les rayons X, mais encore les radiations ultraviolettes et les radiations visibles. La question, on le conçoit, est complexe et on a jugé utile, pour la simplifier, de faire appel aux propriétés chimiques de l'atome.

La Chimie avait déjà servi à Van den Broek, nous l'avons vu, pour déterminer le nombre des électrons planétaires, mais la découverte de Moseley, qui permettait de fixer le nombre atomique indépendamment des propriétés chimiques, éliminait en quel-

que sorte l'intrusion momentanée de la Chimie dans les théories qui se proposent de définir la structure de la matière. Cette fois, c'est une collaboration plus suivie qui va chercher à s'établir entre la Chimie et l'Atomistique nouvelle. Avant d'étudier ce rapprochement, ce qui est le but principal de notre travail, il nous reste à rappeler le résultat des recherches qui se rapportent à la structure du noyau atomique. Nos connaissances relatives à cette région de l'atome sont basées sur trois ordres principaux de recherches.

L'étude du caractère chimique des radio-éléments, dont le nombre dépasse la trentaine, avait montré que ces corps devaient être groupés dans dix cases du tableau périodique de Mendéléief. Les corps réunis dans une même case présentent donc entre eux de très étroites analogies chimiques, et leur distinction ne peut se faire que d'après leurs propriétés radioactives. Pour la première fois, il apparaissait, et cela dès 1910, qu'un corps chimiquement homogène pouvait être un mélange non reconnu. Même après que Fajans et Soddy eurent énoncé simultanément en 1912 les lois des transformations radioactives, lois qui définissent les positions relatives que doivent occuper dans la classification périodique les termes successifs d'une même série d'éléments radioactifs, les exemples d'éléments distincts, de même nombre atomique, ne pouvaient être empruntés qu'aux corps radioactifs.

Un grand pas fut fait, en 1916, dans cet ordre de connaissances, par l'importante découverte de J.-J. Thomson, qui mit en évidence l'existence de deux *néons*, de masses atomiques respectivement égales à

20 et 22. Aston perfectionna en 1919 la méthode de J.-J. Thomson et montra que les éléments dont la masse atomique est évaluée par un nombre fractionnaire, quand on adopte le nombre 16 pour la masse atomique de l'oxygène, sont des mélanges d'*isotopes*, corps chimiquement semblables, dont les masses atomiques sont représentées par des nombres entiers. Cette constatation remarquable montrait, selon l'expression même d'Aston, que « les atomes de toute nature sont construits des mêmes briques standards » (1).

Les résultats obtenus par Aston laissaient supposer, conformément à l'ancienne hypothèse de Prout, que les noyaux de tous les atomes sont formés par une agglomération d'atomes d'hydrogène, dont la masse atomique doit être très approximativement égale à l'unité. Cette indication fut confirmée par Rutherford qui, en soumettant certains corps au bombardement de particules, réussit, dans des recherches effectuées à partir de 1919, à briser certains atomes et à mettre en évidence l'hydrogène parmi les produits de leur destruction.

Tous ces faits trouvent facilement leur interprétation au moyen des idées déjà exprimées sur la constitution des atomes. Les isotopes, qui sont chimiquement semblables, ont le même nombre d'électrons planétaires. Comme ils ont des masses atomiques différentes, mais toutes représentées par des nombres entiers, ils sont formés par l'agglomération d'un

(1) F.-W. Aston, *La détermination des poids atomiques par la méthode des rayons positifs*. Rapport au premier Conseil de Chimie Solvay, Paris, 1925, p. 56.

nombre différent de noyaux d'hydrogène. L'atome d'hydrogène, élément qui occupe la première place dans le tableau périodique, n'a donc qu'un électron planétaire et la charge de son noyau est égale à une charge positive élémentaire, équivalente à la charge négative de l'unique électron. Puisque la masse des électrons est très faible devant celle du noyau atomique, on comprend que la masse atomique représente le nombre des noyaux d'hydrogène ou de protons, et aussi le nombre des charges positives qui entrent dans la constitution du noyau de l'atome. L'atome devant contenir dans son ensemble autant de charges positives que de charges négatives, le noyau doit être formé, non seulement par des protons, mais aussi par des électrons dont le nombre est donné par la différence entre la masse atomique et le nombre d'électrons planétaires, ou le numéro atomique. Les atomes des deux isotopes du chlore, par exemple, de masses atomiques respectivement égales à 35 et 37, et de même nombre atomique 17, ont tous deux 17 électrons planétaires, mais le noyau de l'un est formé de 35 protons et de  $35 - 17 = 18$  électrons, tandis que celui de l'autre contient 37 protons et  $37 - 17 = 20$  électrons. Les belles découvertes d'Aston et de Rutherford ont fait dire à Born que la Physique et la Chimie étaient destinées à devenir « une branche de la théorie des nombres, à savoir la théorie du nombre atomique » (1).

---

(1) M. Born, *La constitution de la matière*, traduction H. Bellenot, Paris, 1922, p. 35.





## CHAPITRE III

### LA CONTRIBUTION ACTUELLEMENT FOURNIE PAR L'ATOMISTIQUE AU PROBLÈME DE L'AFFINITÉ CHIMIQUE.

Le domaine réservé, dans le modèle de Rutherford et Bohr, à l'explication des propriétés chimiques. — La théorie électronique de la valence de Kossel ; ses tendances ; sa parenté avec la classification périodique. La formation des complexes suivant Kossel. Les hydrures des éléments négatifs. — Critique de la théorie. — Comment Kossel a engagé le rapprochement des deux sciences physiques. — La théorie des octets de Lewis et Langmuir. — Le conditionnement des phénomènes. — L'opposition entre les points de vue de la Physique et de la Chimie dans les théories électroniques. — L'atome statique de J.-J. Thomson. — Le calcul de l'affinité chimique à partir des actions électriques : les travaux de Born et Landé.

A partir de 1916, la Chimie est appelée à contribuer aux progrès de l'Atomistique. A cette époque, le modèle de Rutherford et Bohr est établi dans ses grandes lignes. Si la structure du noyau et la configuration des couches électroniques restent à préciser, l'essence même des explications que la Chimie aura à utiliser est nettement définie : les seules actions électroniques doivent suffire à rendre compte de tous les faits relatifs aux combinaisons chimiques. De plus, le domaine qui est réservé, dans le modèle de Ruther-

ford et Bohr, à l’explication des faits chimiques, est assez nettement circonscrit.

Nous avons dit qu’on pouvait, grâce à la relation  $W = h\nu$ , calculer le travail  $W$  nécessaire à l’arrachement d’un électron d’une couche déterminée de l’atome. On constate que, pour les couches les plus profondes, ce travail s’évalue par millions de calories pour un atome-gramme (1). Il est énormément plus grand que l’énergie mise en jeu dans les réactions chimiques. Le même calcul, appliqué à la couche superficielle de l’atome, en prenant pour valeur de la fréquence  $\nu$  celle qui correspond à une radiation du spectre visible, conduit à un travail  $W$  qui est du même ordre que l’énergie libérée dans une réaction chimique. *Si l’on veut donc utiliser le modèle de Bohr pour l’explication des propriétés chimiques de l’atome, on ne saurait attribuer celles-ci qu’aux électrons de la couche superficielle, qui sont aussi chargés d’expliquer l’émission des radiations lumineuses.* Tandis que le déplacement des raies dans les spectres de rayons X se fait d’une manière régulière quand on parcourt tous les éléments dans l’ordre de la classification de Mendéléief, les propriétés des spectres lumineux présentent la même périodicité que les propriétés chimiques, ce qui montre que les deux ordres de faits doivent être liés l’un à l’autre.

Parmi les propriétés de l’atome qui accusent la même périodicité que les propriétés chimiques, il faut encore mentionner le volume atomique à l’état solide, ce qui est une autre raison de penser que le

(1) Ce travail est  $N$  fois plus grand que celui relatif à un atome ;  $N$  est le nombre d’Avogadro.

caractère chimique de l'atome est sous la dépendance de son volume ou de sa configuration extérieure.

C'est Kossel qui inaugura, en 1916, la collaboration suivie de la Chimie et de l'Atomistique (1).

Avec lui réapparaît, rénovée par les acquisitions récentes de l'Atomistique, l'ancienne théorie électrochimique de Berzélius, qui s'était effondrée après les travaux de l'école de Dumas. « Il n'est plus douteux, écrit Kossel dans l'un de ses mémoires, que la solution définitive conduise précisément à ces forces physiques, que Berzélius crut constater dans l'expérience la plus ancienne faite à ce sujet, c'est-à-dire à des forces électriques. Les phénomènes qui conduisent à ces conclusions sont si connus et si convaincants, que l'on ne peut plus nier la parenté intime qui existe entre les phénomènes électro-chimiques et les faits fondamentaux de la théorie de la valence. Mais l'idée que les forces de valence elles-mêmes consistent en attractions électrostatiques semblait, à première vue, devoir être stérile, par le fait qu'elle ne se prêtait pas à une application générale. L'insuffisance de cette idée se fit sentir toujours davantage à mesure que les diverses combinaisons chimiques qu'elle rendait inexplicables, prenaient plus d'importance dans le domaine de la théorie.

« Elle échoua complètement après la dispute relative à certaines représentations symboliques, nécessaires à la chimie organique, dispute qui remplit tout le milieu du siècle passé. On regardait, par la suite, la présence de charges électrochimiques comme

(1) W. Kossel, « Ueber Molekularbildung als Frage des Atombaus », *Annalen der Phys.* (4), 49, 1916, p. 229.

un fait accessoire accompagnant l’action de la valence dans le domaine inorganique ; on admettait en quelque sorte que les forces de valence étaient occasionnellement capables de lier des charges électriques à d’autres atomes, de même qu’elles liaient des atomes entre eux ; mais on prêtait à la notion de valence un caractère entièrement *sui generis* absolument étranger à l’électricité. Ce caractère, au reste, n’était fixé, parmi le grand nombre de combinaisons que nous connaissons, que pour quelques combinaisons organiques. Ainsi la notion d’une force unique qui s’impose facilement là, fut souvent transportée dans le domaine de la chimie inorganique ; et quand elle s’y montrait franchement insuffisante, l’impression qui persistait presque toujours était que la chimie inorganique présentait des rapports compliqués et mal définis, bien éloignés de la clarté idéale de la chimie organique où le carbone règne comme le prototype des valences toujours conformes au même modèle (1). »

Kossel s’efforce donc d’ébranler ce qu’on peut appeler la dictature du carbone. C’est en se basant sur les affinités exceptionnelles de cet élément qu’on a trouvé les meilleurs arguments contre la théorie électrochimique. Or, le carbone n’est qu’un des 54 éléments que connaissait Berzélius ou l’un des 92 corps simples actuellement catalogués. Si l’on tient compte du fait que chacune des 92 espèces d’atomes n’a pas toujours la même valence, le chimiste se trouve en présence de 200 cas environ de valence.

(1) W. Kossel, *Les forces de valence et les spectres de Röntgen*, traduction M. Golay, Paris, 1922, p. 2-3.

« La quadrivalence du carbone constitue un seul de ces 200 cas, et ses nombreuses applications ne doivent pas nous conduire à lui attribuer une importance particulière, si faible soit-elle, plutôt qu'à n'importe lequel des autres dont on ne connaît peut-être que quelques combinaisons (1). » Quand on examine, en effet, l'ensemble des éléments dans la classification de Mendéléïef, on constate que la colonne en tête de laquelle se trouve le carbone forme en quelque sorte l'axe du tableau périodique. Tandis que les corps simples à caractère électronégatif très accusé, comme les halogènes et l'oxygène, sont placés à sa droite, les corps nettement électropositifs, comme les métaux alcalins ou alcalino-terreux, sont à sa gauche. En lui viennent se fondre en s'atténuant ces caractères opposés. Il se trouve ainsi, selon l'heureuse expression de Moureu, au « point d'inversion des affinités » (2), et cette situation exceptionnelle lui confère des aptitudes réactionnelles d'une grande variété, mais qu'il est le seul à posséder. On ne retrouve déjà plus cette plasticité chimique chez le silicium, placé immédiatement au-dessous du carbone dans le tableau de Mendéléïef.

Une théorie de l'affinité doit donc se baser sur l'étude de l'ensemble des corps simples. « Les notions auxquelles nous conduisent toute la multitude de ces éléments, c'est-à-dire les expériences de la chimie inorganique, doivent ainsi nous guider dans nos recherches sur la nature de l'affinité (3). »

(1) W. Kossel, *Les forces de valence...*, p. 4.

(2) Ch. Moureu, *Notions fondamentales de chimie organique*, Paris, 1921, p. 4.

(3) Kossel, *Les forces de valence...*, p. 4.

Il est intéressant pour nous de constater que le premier théoricien contemporain qui s’est engagé résolument dans la voie d’un rapprochement entre la Physique et la Chimie, sur le terrain de l’Atomistique, a conçu ce rapprochement, non comme un effort de réduction de la seconde science à la première, mais comme une collaboration des deux disciplines, en vue de perfectionner nos idées sur la structure de l’atome ; «... une étude plus approfondie de la valence, et surtout des échanges d’électrons, est importante aussi pour les conséquences à tirer du modèle lui-même ; car la tendance des atomes à absorber ou émettre des électrons doit déterminer leur stabilité et leur structure, tout au moins en ce qui concerne leurs parties extérieures. Reconstituer clairement la disposition des électrons dans les atomes qui en contiennent *plusieurs*, et connaître les actions réciproques des électrons, ce qui dépend peut-être de principes inconnus encore, constitue aujourd’hui l’un des problèmes les plus pressants à résoudre. Quelques traits principaux de leur solution se laissent bien apercevoir déjà, mais cette solution n’est pas encore établie d’une manière certaine et l’on doit, pour y arriver, se mettre en quête de toutes les indications qu’il est possible d’obtenir (1). » Remarquons que Kossel, s’il repousse l’hypothèse que la valence peut avoir « un caractère entièrement *sui generis* absolument étranger à l’électricité (1) », ne rejette pas l’idée que les actions chimiques peuvent dépendre « de principes inconnus encore » (2).

(1) Kossel, *Les forces de valence...*, p. 15-16.

(2) *Ibid.*, p. 3.

La polarité électrique se présente à divers degrés dans les molécules inorganiques. Celles pour lesquelles elle est la plus accusée ont été appelées par Abegg *hétéropolaires* ; celles, au contraire, où disparaît toute polarité sont dites *homéopolaires*. A ces deux degrés extrêmes correspondent, dans les théories électroniques de l'affinité, deux types distincts d'explications. Les combinaisons hétéropolaires, les plus nombreuses, sont aussi celles qui correspondent aux affinités les plus accusées de leurs constituants. Ce sont elles que Kossel étudie spécialement, en se basant sur le modèle atomique de Rutherford et Bohr.

La théorie électronique de la valence de Kossel et les idées nouvelles qu'apporte cette théorie à la solution du vieux problème de l'affinité chimique sont basées sur la classification de Mendéléief. Dans son état actuel, le tableau périodique des éléments montre que ceux-ci se groupent en périodes. Quand on laisse de côté l'hydrogène, premier corps du tableau, la première période comprend 8 éléments et s'étend de l'hélium au néon ; la seconde, formée elle aussi de 8 éléments, s'étend du néon à l'argon. Après ces deux courtes périodes se trouvent deux longues périodes de 18 éléments, de l'argon au krypton et du krypton au xénon. Une très longue période de 32 éléments commence au xénon et se termine à l'émanation ; elle contient le groupe des *terres rares*. Enfin, une période incomplète achève le tableau et conduit à l'uranium.

Les gaz rares, dont l'apathie chimique est remarquable, limitent donc les diverses périodes du tableau périodique. Ils sont en quelque sorte les

jalons de cette classification et jouent, à cause de cela, le rôle d’éléments de comparaison ou de référence dans les théories électroniques de l’affinité.

Considérons, en effet, les deux premières périodes de huit éléments :

He	Li	Gl	B	C	N	O	F
Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl.

Le lithium et le sodium, qui suivent immédiatement un gaz rare, donnent facilement des ions positifs  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ , portant une charge élémentaire, soit dans les réactions chimiques, soit dans les phénomènes photo-électriques.

Le fluor et le chlore qui, au contraire, précèdent immédiatement un gaz rare, donnent dans les mêmes circonstances des ions négatifs  $\text{F}^-$  ou  $\text{Cl}^-$  portant aussi une charge élémentaire. L’affinité des métaux alcalins pour les halogènes et la formation de molécules comme  $\text{NaCl}$  s’explique donc aisément par une simple attraction électrostatique des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

On interprète facilement ces faits, dans le langage de l’Atomistique, en disant que les atomes de fluor ou de chlore captent aisément un électron, tandis que ceux de lithium ou de sodium ont une grande aptitude à abandonner un électron. Quand deux atomes de chlore et de sodium sont en présence, leurs tendances opposées sont satisfaites par le passage d’un électron du sodium sur le chlore. Les deux édifices nouveaux se rapprochent alors par attraction électrostatique.

Des faits et des explications analogues se rappor-



tent à la formation des molécules comme  $MgO$ , qui proviennent d'éléments respectivement placés deux rangs après ou deux rangs avant un gaz rare dans la classification périodique, et qui manifestent une tendance soit à abandonner, soit à capter deux électrons, pour donner des ions tels que  $Mg^{++}$  et  $O^{-}$ . Ces ions s'attirent et neutralisent ainsi leurs charges égales et contraires. Un ion bivalent comme  $Mg^{++}$  ou  $O^{-}$  peut être neutralisé par des ions monovalents comme  $Cl^{-}$  ou  $Na^{+}$ ; il se forme alors les molécules électriquement neutres  $MgCl^2$  ou  $Na^2O$ . Cette explication de la combinaison chimique par échange d'électrons et attraction électrostatique des ions formés est imposée par l'ensemble des recherches qui ont mis en évidence l'existence de charges élémentaires dans l'atome.

On aura une théorie véritable de la combinaison chimique quand on saura expliquer, au moyen des configurations adoptées pour les divers atomes, l'aptitude que possèdent ceux-ci à capter ou à perdre des électrons.

Les gaz rares doivent, en raison de leur apathie chimique, présenter cette aptitude au moindre degré. Leurs configurations électroniques extérieures doivent donc être particulièrement stables.

Pour expliquer cette stabilité, Kossel admet que les couches externes des gaz rares sont *complètes*. Dès qu'on accepte ce point de vue, la constitution des diverses couches se déduit aisément des propriétés chimiques et de l'hypothèse de Van der Broek. L'électron que perdent facilement les métaux alcalins, lithium et sodium, doit être extérieur à des couches complètes. Il en est de même pour les deux

électrons qui abandonnent les atomes des métaux alcalino-terreux, glucinium ou magnésium. L'aptitude que manifestent les atomes de ces corps à perdre leurs électrons externes n'est donc qu'une tendance à reprendre la configuration extérieure des gaz rares qui les précèdent immédiatement dans la classification périodique. L'aptitude que présentent les halogènes, fluor ou chlore, à capter un électron, et l'oxygène ou le soufre, à en capter deux, n'est encore que la manifestation d'une tendance de leurs atomes à réaliser la configuration extérieure des atomes des gaz rares qui les suivent immédiatement dans la classification.

Puisqu'on passe d'un atome à l'atome suivant, dans la classification périodique, par addition d'un électron, et puisque la couche électronique la plus externe qui débute avec le lithium doit être achevée avec le néon, cette couche doit être formée de 8 électrons. Il doit en être de même pour la seconde couche qui commence avec le sodium et se termine avec l'argon. Ces considérations fixent sans ambiguïté la répartition des électrons planétaires pour les 18 premiers éléments du tableau de Mendéléïef. La première couche, déjà complète dans l'atome d'hélium, a deux électrons. Le néon a deux couches électroniques ; la plus interne a 2 électrons, l'autre en a 8. L'argon, 18<sup>e</sup> élément du tableau, possède 18 électrons répartis sur 3 couches complètes qui contiennent respectivement 2, 8 et 8 électrons.

Fixons notre attention sur l'un des éléments des deux courtes périodes que nous venons d'envisager. le soufre, par exemple, qui occupe le 6<sup>e</sup> rang après un gaz rare, le néon, et se trouve 2 rangs avant le

gaz rare suivant, l'argon. L'atome de ce corps peut satisfaire sa tendance à adopter la configuration électronique d'un gaz rare, soit en captant 2 électrons, soit en en perdant six. Dans le premier cas, il donne un ion négatif portant 2 charges élémentaires ; dans l'autre, il conduit à un ion positif portant 6 charges. Le soufre peut donc jouer le rôle d'un élément électronégatif de valence 2, ou celui d'un élément électropositif de valence au plus égale à 6. La somme des valences maxima positive et négative est donc égale à 8, comme l'avait constaté Abegg, dès 1905.

Ces considérations ne s'étendent pas sans difficultés aux périodes qui suivent les deux premières. Chaque longue période débute en effet par des éléments qui possèdent la même valence positive que les corps de même rang dans les courtes périodes précédentes (analogies des phosphates et des vanadates, des sulfates et des chromates, des perchlorates et des permanganates), mais il n'est plus possible de retrouver la même ressemblance, au point de vue de la valence négative. Ressemblances et différences s'expliquent aisément du point de vue de Kossel : les deux éléments qui occupent le même rang dans une courte et dans une longue période sont, dans le tableau de Mendéléïef, à la même distance du gaz rare par lequel débute la période — c'est ce qui détermine l'identité des valences positives, — mais ils ne sont pas à la même distance du gaz rare par lequel chaque période s'achève. Ainsi, le caractère chimique de chaque élément est-il déterminé par la distance qui le sépare des gaz rares qui limitent la période à laquelle il appartient ou, dans le langage des théories électroniques,

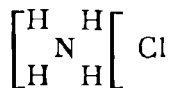
par la différence que possède la configuration de ses atomes avec celles des atomes des gaz rares.

On ne saurait hésiter sur l'explication d'une autre particularité de la classification périodique : l'existence de *pléiades* ou de groupes d'éléments placés dans une même case du tableau de Mendéléïef. Les éléments d'une même pléiade, comme le fer, le cobalt et le nickel, ont un nombre différent d'électrons planétaires dans leurs atomes puisqu'ils ont un rang différent dans la classification, mais comme ils sont chimiquement semblables, il faut, pour respecter l'explication de l'analogie chimique donnée par Kossel, admettre que les couches les plus externes de leurs atomes ont un même nombre d'électrons. Quand on passe d'un élément au suivant d'une même pléiade, l'électron planétaire qui s'ajoute doit donc se placer, non sur la couche périphérique, comme nous l'avons admis jusqu'ici, mais sur une couche sous-jacente. Le fait que les propriétés chimiques des éléments d'un même groupe ne sont pas identiques montre que le caractère chimique de l'atome n'est pas seulement déterminé par l'arrangement de la couche la plus externe, mais aussi, dans une certaine mesure, par celui des couches plus profondes.

La théorie de Kossel présente donc une étroite parenté avec la classification périodique dont elle épouse toutes les sinuosités. Quand on a admis que le nombre des électrons planétaires est égal au nombre atomique et que les couches électroniques superficielles des gaz rares sont complètes, on fixe aisément, d'après le tableau périodique, la constitution de ces couches. Si la théorie de Kossel se bor-

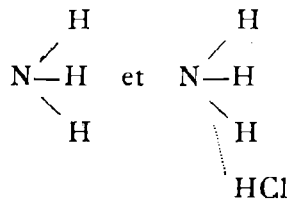
nait à traduire, dans la langue imagée de l'Atomistique, les résultats rappelés par la classification de Mendéléief, elle intéresserait à peine le chimiste et apparaîtrait surtout comme une contribution fournie par la Chimie au problème complexe de la répartition des électrons planétaires, mais elle s'efforce d'éclaircir quelques-unes des obscurités de la notion de valence et d'expliquer, en particulier, la formation des « combinaisons moléculaires » ou « complexes ». Berzélius avait déjà, nous le savons, abordé le même problème dans sa théorie électrochimique de l'affinité.

Le chlorure d'ammonium fournit à Kössel l'un des exemples les plus simples de complexes. Tandis que l'azote, dans sa combinaison avec l'hydrogène, est complètement saturé par 3 atomes de cet élément, le gaz ammoniac  $\text{NH}_3$ , qui résulte de cette combinaison, peut encore s'unir à une molécule d'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  pour donner le chlorure d'ammonium  $\text{NH}_4^+ \text{Cl}^-$ . Rien ne permet, au point de vue chimique, de distinguer des trois autres le nouvel atome d'hydrogène apporté par l'acide chlorhydrique. Tous doivent être reliés directement à l'azote et la formule la plus convenable du chlorure d'ammonium doit être la suivante :



Le groupement  $\text{NH}_4^+$ , appelé *ammonium*, joue le même rôle qu'un métal dans un grand nombre de combinaisons qui présentent beaucoup d'analogies avec les composés correspondants du potassium. L'ion  $(\text{NH}_4^+)$  existe dans les solutions d'ammoniaque et des sels ammoniacaux.

Le problème de la constitution du chlorure d’ammonium présente une grave difficulté au point de vue de la théorie ordinaire de la valence, qui fait intervenir des forces séparées émanant de l’atome. Werner, à qui l’on doit les travaux les plus remarquables sur la constitution des complexes, est conduit à distinguer deux ordres de valences : la *valence principale*, qui explique les combinaisons d’atomes, comme  $\text{NH}_3$ , celles que Berzélius appelait du *premier ordre*, et la *valence secondaire* qui n’intervient que dans les combinaisons moléculaires du *second ordre*. Si l’on représente par un trait plein la première valence et par un trait pointillé la seconde, les formules de l’ammoniac et du chlorure d’ammonium s’écrivent :



La quatrième valence est identique aux trois premières, quand le chlorure d’ammonium est formé, puisqu’il n’est plus possible de distinguer les quatre atomes d’hydrogène de cette combinaison.

La théorie de Werner, comme on pourrait le montrer sur d’autres exemples, se borne à créer un symbolisme particulier pour la représentation et l’étude des complexes, mais elle ne cherche pas plus que les autres théories chimiques à approfondir la nature des liaisons qu’elle fait intervenir. Si elle parvient à classer des faits connus, et si elle se montre féconde dans la découverte d’autres faits, elle ne

contribue pas à rendre plus claire la notion de valence. La théorie de Kossel donne une explication simple de la formation des complexes et le jeu des attractions électrostatiques permet de rendre compte, au moins qualitativement, d'un grand nombre des propriétés des combinaisons moléculaires.

La formation du chlorure d'ammonium, en particulier, s'interprète aisément. L'atome d'azote, qui a 5 électrons sur sa couche périphérique, capte l'électron extérieur de 3 atomes d'hydrogène. L'ion

N fixe les trois ions  $\overset{+}{\text{H}}$  pour donner la molécule neutre  $\text{NH}_3$ , sans qu'il soit nécessaire de faire intervenir des forces séparées issues de l'atome d'azote.

A distance notable de l'édifice ainsi formé, les charges équivalentes de l'ion  $\overline{\text{N}}$  ou des 3 ions  $\overset{+}{\text{H}}$  neutralisent leurs effets. Leur configuration, à cause de la distance, n'intervient pas dans le calcul de leurs actions, et les champs créés par ces charges ont une somme nulle. Il n'en est plus de même à faible distance de la molécule  $\text{NH}_3$ . Pour savoir si cet édifice est encore capable de fixer un ion  $\overset{+}{\text{H}}$ , il suffit de comparer les travaux qui correspondent à la formation de la molécule  $\text{NH}_3$  et de l'édifice obtenu en juxtaposant à cette molécule l'ion  $\overset{+}{\text{H}}$ .

Il est intéressant de s'arrêter un moment sur la méthode de calcul employée par Kossel. Si les forces de valence sont, comme il le pense, de nature électrique, le calcul du travail d'affinité doit se ramener à celui des actions électriques qui interviennent dans la combinaison. Ce que nous savons de la complexité des édifices ioniques qui sont juxtaposés dans

la molécule nous permet de prévoir que le calcul rigoureux du travail sera très compliqué. Quand on veut se contenter d'un calcul approché, celui-ci est facilité par les remarques suivantes de Kossel : Les atomes qui, après avoir perdu ou capté des électrons, ont complété leur couche périphérique et adopté la configuration extérieure de l'atome d'un gaz rare, ne se distinguent de lui que par la charge du noyau. L'indifférence chimique des gaz rares et leur grande volatilité nous autorisent à penser que le champ électrique qui entoure leurs atomes est très faible. Si l'on néglige ce champ, l'action d'un atome qui a adopté la configuration extérieure d'un gaz rare se ramène à celle d'une charge centrale positive égale à la différence des charges du noyau de l'atome considéré et de celui du gaz rare dont cet atome a pris la configuration extérieure.

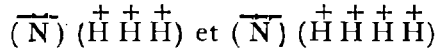
L'action d'une couche électrique uniformément répartie sur une sphère se ramenant, pour les points extérieurs à elle, à l'action de la même charge placée en son centre, on voit que le champ produit par un atome qui a complété sa couche périphérique d'électrons est identique à celui que produirait une quantité d'électricité positive bien déterminée répartie sur la surface qui limite l'atome et qu'on peut supposer sphérique, par raison de symétrie.

S'il est vrai, comme il est légitime de le penser, que les forces qui assurent la cohésion d'un cristal sont les mêmes que celles qui interviennent dans la formation des molécules à partir des ions, on peut supposer, avec Bragg, que les sphères qui limitent ces ions sont en contact dans l'assemblage cristallin. L'étude de la structure de celui-ci, au moyen des



rayons X, permet la détermination de la distance qui sépare deux ions successifs dans le cristal et donne une mesure du rayon des sphères en contact. On a donc tous les éléments nécessaires pour calculer une valeur approchée du travail qui correspond à la juxtaposition de ces deux sphères, primitivement très éloignées. Lorsque l'un des ions est celui d'hydrogène, qui se réduit à un noyau positif, on peut encore simplifier le calcul en négligeant sa dimension qui doit être très petite devant celle des autres ions.

L'affinité de la molécule  $\text{NH}^3$  pour l'ion  $\overset{+}{\text{H}}$  se calculera en déterminant séparément le travail qui correspond à la formation de chacun des deux édifices :



Dans chaque calcul, il faudra retrancher du travail d'attraction de l'ion  $\overline{\text{N}}$  pour les ions  $\overset{+}{\text{H}}$ , le travail dû à la répulsion mutuelle de ces ions. Enfin, on admettra, par raison de symétrie, que les ions  $\overset{+}{\text{H}}$ , collés à la surface de l'ion  $\overline{\text{N}}$ , se placent aux sommets d'un triangle équilatéral dans le premier édifice, et aux sommets d'un tétraèdre dans le second. La différence des travaux qui correspondent aux deux édifices représente le travail de fixation de l'ion  $\overset{+}{\text{H}}$  sur la molécule  $\text{NH}^3$ . On trouve qu'il est du même ordre de grandeur que celui qui se rapporte à la formation d'une molécule  $\text{HCl}$  à partir des ions  $\overline{\text{Cl}}$  et  $\overset{+}{\text{H}}$ . Kossel en conclut que l'ion N, qui a déjà fixé 3 ions H, est capable d'en disputer un quatrième à un atome de chlore. La formation d'une molécule  $\text{NH}^4\text{Cl}$  à

partir des molécules  $\text{NH}^3$  et  $\text{HCl}$  se ramène donc à une lutte *d'atomes concurrents* N et Cl qui se disputent les atomes H. Il est bien évident que le quatrième atome d'hydrogène ne peut se fixer sur la molécule  $\text{NH}^3$  que s'il est chargé, c'est-à-dire s'il est à l'état d'ion  $\overset{+}{\text{H}}$ . Le groupement  $(\text{NH}^4)$  ne peut donc être qu'un ion positif et univalent. Quand l'ion  $(\text{NH}^4)^+$  se forme à la cathode d'une cuve électrolytique, il se décharge, et le quatrième atome d'hydrogène cesse, de ce fait, d'être maintenu. On comprend ainsi l'insuccès de nombreuses tentatives faites pour isoler l'ammonium  $\text{NH}^4$ .

La formation des complexes à noyau négatif, comme le chlorure d'ammonium, et de ceux, beaucoup plus nombreux, qui ont un noyau positif, se prête à des explications analogues à celles que nous venons de donner.

Les simplifications audacieuses que Kossel utilise dans ses calculs n'ont d'autre but que de fournir une explication *qualitative* de la formation du complexe  $\text{NH}^4\text{Cl}$ . Le fait que le travail de rapprochement des ions  $\bar{\text{Cl}}$  et  $\overset{+}{\text{H}}$  est du même ordre de grandeur que celui qui accompagne la formation de l'ion  $(\text{NH}^4)^+$  à partir de la molécule  $\text{NH}^3$  et de l'ion  $\overset{+}{\text{H}}$  ne doit pas être considéré comme une preuve indiscutable de la valeur des principes sur lesquels est basé le calcul de Kossel et, en particulier, de l'idée que la combinaison chimique est due seulement à des attractions électrostatiques. Ce calcul montre tout au plus que si l'on se borne à une théorie qualitative des complexes, il n'est pas utile de faire intervenir d'autres éléments d'explication que les actions électrostatiques.

Ces seules attractions permettent encore à Kossel

d'expliquer les propriétés acides des combinaisons hydrogénées des éléments négatifs :

$\text{NH}^3$	$\text{OH}^2$	$\text{FH}$
$\text{PH}^3$	$\text{SH}^2$	$\text{ClH}$
$\text{AsH}^3$	$\text{SeH}^2$	$\text{BrH}$
$\text{SbH}^3$	$\text{TeH}^2$	$\text{IH}$

A ces trois groupes de combinaisons, qui correspondent aux trois colonnes de droite de la classification périodique, on peut faire correspondre les trois schémas suivants :



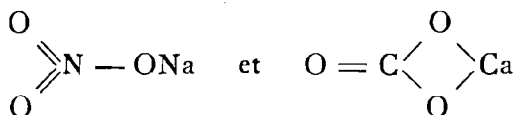
Les ions  $\overset{+}{\text{H}}$  sont d'autant plus fortement fixés par l'élément négatif que la charge de celui-ci est plus forte et que son rayon est plus petit. Comme la charge négative croît de droite à gauche et que le rayon de l'atome croît de haut en bas, la dissociation électrolytique et, par suite, le caractère acide de la combinaison, doivent décroître de droite à gauche sur une même ligne, et croître de haut en bas pour les corps d'une même colonne. C'est bien ce que l'expérience confirme.

Quand on mélange deux de ces combinaisons hydrogénées, les éléments négatifs se disputent les ions. Celui qui a la plus forte charge ou le plus petit diamètre l'emporte sur l'autre. C'est ainsi que l'ion  $\bar{\text{O}}$  capte les ions  $\overset{+}{\text{H}}$  de toutes les combinaisons placées à sa droite dans le tableau précédent, et de toutes celles qui sont placées au-dessous. Toutes ces

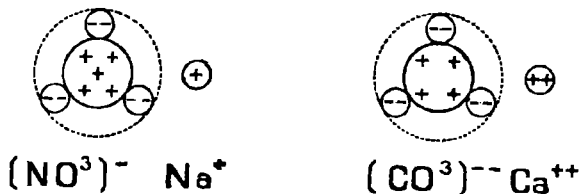
combinaisons abandonnent en solution aqueuse des ions  $\overset{+}{\text{H}}$  qui se fixent sur des molécules d'eau et deviennent des ions hydratés. Elles ont donc, en solution, des propriétés acides.

L'ion  $\overline{\text{N}}$  de la molécule  $\text{NH}_3$ , au contraire, enlève à l'eau ses ions  $\overset{+}{\text{H}}$  pour donner l'ion  $(\text{NH}_4)^+$ , tandis que le groupe restant  $(\text{OH})^-$  de la molécule d'eau confère à la solution des propriétés basiques. Les hydroxydes métalliques se prêtent à des interprétations analogues.

La cristallographie a fourni à la théorie de Kossel quelques belles confirmations expérimentales. Les cristaux de nitrate de sodium  $\text{NO}_3\text{Na}$  et de carbonate de calcium (calcite)  $\text{CO}_3\text{Ca}$  présentent d'étroites analogies cristallographiques. La théorie ordinaire de la valence, qui représente ces deux corps par des formules distinctes :



ne permet pas d'expliquer ces analogies. La théorie de Kossel, au contraire, fait correspondre aux deux corps des schémas semblables :



Il n'y a que la charge de l'ion qui se distingue dans les deux schémas.

Toutes les explications fournies par la théorie de Kossel sont bien séduisantes et il est remarquable que le simple jeu d'actions électrostatiques suffise à expliquer, même qualitativement, un aussi grand nombre de faits. A ce point de vue, la théorie de Kossel rappelle celle de la dissociation électrolytique d'Arrhénius. Celle-ci, on le sait, ne jouit plus aujourd'hui de la même faveur. Après avoir, elle aussi, donné de séduisantes explications qualitatives d'un grand nombre de faits se rapportant aux solutions d'électrolytes, elle s'est heurtée à de grosses difficultés dès qu'on a voulu l'utiliser pour l'étude quantitative des mêmes faits. La théorie classique d'Arrhénius, trop schématique et trop simple — et c'est à cette simplicité sans doute qu'elle a dû son succès — doit être remplacée, dans l'étude des électrolytes *forts*, par des théories plus complexes qui s'efforcent de tenir compte de conditions diverses que la première négligeait. N'en sera-t-il pas de même bientôt de la théorie de Kossel qui présente avec celle d'Arrhénius bien des liens de parenté? Dans l'explication que donne Kossel des propriétés acides des hydrures métalloïdiques, on admet, par exemple, que le caractère acide des composés  $FH$ ,  $ClH$ ,  $BrH$ ,  $IH$ , est fixé par le degré de la dissociation électrolytique. Or, les trois derniers corps sont des acides *forts*, et un grand nombre de physico-chimistes admettent aujourd'hui que *la dissociation de tels corps est complète à toutes les concentrations* ; il n'est plus possible alors de classer les acides forts d'après leur dissociation électrolytique ou, du point de vue de Kossel, d'après la solidité de leurs molécules.

La théorie de Kossel se montre, au surplus,

insuffisante dans l'explication de certains faits. Quand on utilise les méthodes de calcul dont nous avons donné plus haut une idée, on comprend que l'ion  $\overline{Pt}$  de la molécule  $(PtCl^4)$  puisse encore capter deux ions  $\overline{Cl}$  appartenant à deux molécules  $KCl$  pour donner le complexe  $[PtCl^6] K^2$ . Le même calcul, appliqué à la molécule  $CCl^4$ , montre que ce corps devrait pouvoir fixer lui aussi deux ions  $\overline{Cl}$  pour donner le complexe  $[CCl^6] K^2$ ; ce résultat est contredit par l'expérience. La même théorie ne permet pas de comprendre pourquoi un élément comme le phosphore peut avoir deux valences ( $PCl^3$ ,  $PCl^5$ ) sans la valence intermédiaire ( $PCl^4$ ). Elle n'explique pas non plus que l'eau puisse donner des hydrates avec des ions des deux signes. Bref, la théorie que nous venons d'étudier rencontre dans le domaine de la Chimie les mêmes difficultés générales que toutes les autres tentatives d'explication. Des conceptions très simples (celle d'une valence invariable pour chaque élément par exemple) suffisent à rendre compte de bien des faits, mais elles ne tardent pas à se révéler insuffisantes, dès qu'on veut en faire une application générale.

La théorie de Kossel présente pour nous un intérêt particulier, parce qu'elle constitue la première tentative de rapprochement et de fusion de la Physique et de la Chimie dans le domaine de l'Atomistique. On appréciera mieux la manière dont ce rapprochement a été engagé si l'on se rapporte à l'idée que se fait Kossel de la combinaison chimique. L'union de deux éléments s'effectue, d'après lui, en deux temps. Tout d'abord, les atomes qui vont

s'unir échangent des électrons et adoptent la configuration extérieure d'un gaz rare ; puis les édifices ainsi formés se rapprochent en vertu de leur attraction électrostatique. Cette décomposition de la réaction chimique en deux phases se justifie par l'inertie des gaz rares qui doivent avoir une configuration particulièrement stable. La tendance d'un atome à rapprocher sa structure de celle d'un gaz rare est donc une tendance à réaliser une plus grande stabilité de son édifice, mais Kossel n'interprète pas, comme on pourrait s'y attendre, cette stabilité particulière par des actions électriques. « C'est à la théorie spéciale du modèle atomique, dit-il, qu'incombe la charge d'expliquer le caractère si particulier de certains arrangements d'électrons (1). »

La division en deux étapes de la combinaison peut n'être qu'un artifice de la théorie. Il s'agit en somme de dire pourquoi un système de corps A se transforme dans le système C. Kossel choisit pour cela un état intermédiaire B tel que le passage de B à C puisse s'effectuer uniquement grâce à des actions électrostatiques. Toutes les difficultés du problème sont rejetées dans l'explication de la transformation A B. Tant que cette explication n'aura pas été fournie, il ne sera pas démontré que la combinaison chimique se ramène à de simples actions électriques.

La jonction de la théorie de Kossel avec celle de Rutherford et Bohr est donc loin d'être complète. La parenté des deux théories est même mal définie.

(1) W. Kossel, *Les forces de valence et les spectres de Röntgen*, traduction M. Golay, Paris, 1922, p. 21.

Kossel utilise bien les caractères essentiels du modèle de Rutherford (noyau et électrons planétaires) et la notion de couches électroniques concentriques, mais il paraît avoir complètement abandonné ce qui donnait aux théories de la structure de l'atome leur caractère spécifique : la Théorie des quanta. Kossel a répondu à cette objection en rappelant que ses explications font intervenir le volume des atomes (ou plutôt le volume des ions) dont Berzélius ne tenait pas compte, et que ce volume est déterminé par la grandeur des trajectoires des électrons périphériques, c'est-à-dire, en définitive, par certaines conditions quantiques. Cet argument n'est pas convaincant, car on peut l'utiliser pour affirmer le lien de la théorie de Kossel, non seulement avec la théorie de Bohr, mais avec toute théorie qui s'efforce de préciser la configuration des électrons extérieurs de l'atome.

En somme, Kossel emprunte quelques éléments du modèle de Rutherford et Bohr, mais il ne s'attache pas strictement à ce modèle, établi surtout, nous le savons, pour expliquer des faits spectroscopiques. Il se propose plutôt, partant de la Chimie, de rejoindre ce modèle, en utilisant uniquement, comme il convient à l'Atomistique nouvelle, des actions électrostatiques. Il définit lui-même, du reste, le chemin parcouru dans cette voie et celui qui reste à parcourir, c'est-à-dire l'explication, à partir du schéma de Bohr, de la stabilité des atomes des gaz rares.

Si la théorie de Kossel semble préparer l'union des deux grandes sciences physiques dans le domaine de l'Atomistique, elle nous autorise à penser que



cette union ne sera pas réalisée par l'extension à la Chimie de principes choisis pour expliquer des faits d'un ordre différent, mais, au contraire, *par la jonction de deux efforts concertés qui s'avancent à la rencontre l'un de l'autre*. L'unité de la Science, dans ce domaine, ne sera pas le résultat d'une subordination plus ou moins étroite de la Chimie à la Physique, mais d'un rapprochement et d'une fusion progressive de points de vue différents.

Nous avons dit que la théorie de Kossel était inachevée, puisqu'elle se bornait à affirmer, sans l'expliquer, la stabilité des atomes des gaz rares et, d'une manière plus générale, celle des édifices possédant des couches complètes d'électrons. Langmuir, reprenant en les développant des idées exprimées par Lewis, s'est efforcé de justifier cette stabilité par une disposition régulière des électrons d'une même couche <sup>1</sup>.

La théorie de Lewis et Langmuir repose sur un certain nombre d'hypothèses dont voici les principales : les électrons extérieurs au noyau sont, ou bien immobiles, ou bien animés de mouvements oscillatoires autour de certaines positions définies dans l'atome. — Les électrons sont disposés sur des couches concentriques presque sphériques ; les rayons de ces couches forment les termes d'une

(1) G. N. Lewis. « The Atom and the molecule. » *Jour. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 762 (1916).

Irving Langmuir. « The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules. » *Ibid.*, t. XLI, p. 868 (1919).

*Id.* « Isomorphism, Isosterism and Covalence. » *Ibid.*, t. XLI, p. 1543.

*Id.* « The Octet Theory of Valence. » *Ibid.*, t. XLII, p. 274 (1920).

progression arithmétique : 1, 2, 3, 4 ; leurs surfaces varient donc comme les termes d’une progression géométrique : 1,  $2^2$ ,  $3^2$ ,  $4^2$ . — Les couches sphériques successives sont divisées en un certain nombre de régions de même aire dont la distribution donne à l’atome tout entier une symétrie cubique. La première couche est divisée en 2 régions ; la seconde couche en contient donc 8, la troisième, 18, et la quatrième, 32. Chacune des régions de la première couche ne contient qu’un électron ; les autres peuvent en contenir un ou deux. La couche extérieure ne peut avoir d’électrons que si les couches profondes sont complètes. Une zone cellulaire de la couche externe ne peut contenir deux électrons que si chacune des autres cellules de la même couche en contient au moins un. — Les électrons d’une même couche n’exercent les uns sur les autres qu’une action très faible. — La théorie de Lewis et Langmuir admet en outre, comme celle de Kossel, que les arrangements d’électrons les plus stables sont ceux des gaz rares, que les atomes de ces éléments ont un champ extérieur très faible, et que les propriétés chimiques des divers atomes sont déterminées par le nombre des électrons de leur couche périphérique et par leur tendance à acquérir la configuration extérieure des gaz rares.

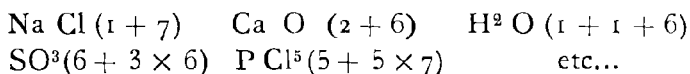
Les arrangements les plus stables sont formés par les deux électrons de l’hélium, ou par l’ensemble à symétrie cubique de 8 électrons auquel Lewis a donné le nom d’*octet*. Le premier octet qui se forme progressivement chez les éléments de la première ligne du tableau de Mendéléief est complet quand on arrive au néon, terme de la première courte période.

Quand on parcourt les éléments de la deuxième période, le premier octet se double d'un second, placé sur la même couche. La formation des diverses couches dans les éléments des périodes suivantes est établie de manière à expliquer toutes les particularités du tableau périodique.

La théorie de Langmuir cherche, on le voit, à définir d'une manière précise l'arrangement des électrons de tous les atomes. Il est manifeste qu'elle s'efforce, comme la théorie de Kossel, de traduire en langage électronique tous les caractères de la classification périodique, mais elle satisfait plus complètement l'esprit que cette dernière, parce qu'elle apporte dans cette traduction l'élément géométrique qui la précise et permet de fixer le modèle atomique, c'est-à-dire l'image dont nous avons besoin.

La parenté des deux théories nous permet de prévoir que les explications qu'elles fournissent de certains faits sont peu différentes, mais, tandis que la théorie de Kossel considère un seul mode de liaison entre les atomes, Langmuir ramène la valence à deux types différents : l'*électrovalence* et la *covalence*.

Quand les électrons périphériques de certains atomes suffisent à compléter les couches extérieures des atomes auxquels ils vont s'unir, la combinaison chimique se ramène, après cet échange, à une attraction électrostatique des ions qui se sont ainsi formés. La théorie de Lewis et Langmuir ne se distingue ici de celle de Kossel que parce qu'elle précise l'arrangement des électrons dans les ions. Ce mode de liaison suppose que le nombre total des électrons périphériques de tous les atomes d'une molécule est un multiple de 8 ; c'est le cas de beaucoup de combinaisons :



Ce mode de liaison est celui de l'électrovalence.

Quand le nombre total des électrons périphériques n'est pas un multiple de 8, Lewis et Langmuir admettent encore la formation d'octets autour de chaque atome, certains électrons appartenant à deux octets voisins dont ils réalisent la liaison. Dans la combinaison  $\text{Cl}^2\text{O}$ , par exemple, on ne dispose que de  $(2 \times 7 + 6)$  ou 20 électrons ; 3 octets indépendants nécessiteraient 24 électrons. L'économie de 4 électrons sera réalisée si l'octet central d'oxygène a en commun deux électrons avec chacun des deux atomes de chlore. C'est là un type de *covalence*. La covalence serait la valence ordinaire du chimiste, tandis que l'électrovalence est la valence ionique.

On généralise facilement ces considérations : si  $e$  représente le nombre total d'électrons disponibles dans les couches périphériques des divers atomes d'une molécule,  $n$ , le nombre d'octets qu'ils forment, et  $p$ , le nombre de paires d'électrons que ces octets ont en commun, on a, entre ces trois nombres, la relation :

$$e = 8n - 2p.$$

On voit que le nombre total d'électrons doit toujours, comme l'a indiqué Lewis, être pair. Les exceptions à cette règle sont, en effet, en nombre infime (les molécules  $\text{ClO}^2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}^2$  ont respectivement 19, 11 et 17 électrons périphériques).

La formule précédente, comme l'a remarqué M. Urbain, ne permet pas toujours de définir le nombre  $p$  de liaisons par paires d'électrons ; le nom-

bre total d'électrons  $e$  n'est pas toujours déterminé par le nombre atomique. Pour certains éléments comme le manganèse ou le chrome, qui présentent de nombreuses valences, il est nécessaire de procéder par tâtonnements pour trouver la valeur de  $e$  et, par suite, le nombre  $p$ . La théorie de Lewis et de Langmuir se heurte, dans le domaine de la Chimie inorganique, aux mêmes difficultés que la théorie ordinaire de la valence, à cause de la variabilité de celle-ci. « La classification de Mendéléief, a dit M. Urbain, sert de base à toutes les théories électroniques visant la chimie, et je n'entends pas la critiquer. Si l'atome était quelque chose d'invariable, la classification de Mendéléief serait suffisante pour le but proposé, mais l'atome est un peu en caoutchouc. A ses déformations correspondent des analogies que la table périodique ne met pas en relief. Si l'on veut faire progresser ces théories, et ce doit être notre but, cherchons ce qui leur manque. Il faut que nous arrivions à des idées précises sur la façon dont les électrons périphériques peuvent se changer. Il faut donc édifier une chimie comparée <sup>1</sup>. » Là se trouve évidemment l'écueil de toutes les théories électroniques de la valence ou de l'affinité. Un élément n'a pas une manière unique de se comporter, c'est-à-dire, dans le langage de l'Atomistique, que ses atomes ne sont pas rigides. Déterminer les variations de leur configuration selon les conditions dans lesquelles ils se trouvent, c'est là, on le conçoit, un problème d'une grande difficulté. M. Urbain pense

(1) *Prèmier conseil de Chimie Solvay*. — Rapports et discussions, Paris, 1925, p. 277.

qu'on pourra l'aborder en utilisant à la fois l'Atomistique et l'Energétique. « Je crois, dit-il, que ces deux disciplines doivent se porter un appui destiné à combler mutuellement leurs lacunes. Les théories actuelles sont statiques et abstraites. Elles [ne] tiennent guère compte des contingences qui jouent en chimie un si grand rôle, surtout en ce qui concerne les conditions énergétiques qui déterminent la stabilité des espèces et des systèmes chimiques. A des températures très basses on peut accumuler les molécules, la valence est pour ainsi dire très élevée ; quand la température s'élève, la valence diminue. Les conditions de température jouent donc tout au moins un rôle essentiel pour les phénomènes dans lesquels interviennent la valence et ses variations <sup>1</sup>. »

La difficulté du problème de l'affinité est toujours là même. La classification périodique, comme les tables d'attractions électives de Bergman et de ses contemporains, ne peut tenir compte des conditions extérieures. La Thermodynamique, qui est essentiellement la science de ces influences, ne peut rester étrangère à l'évolution des théories électroniques modernes. Nous avons eu déjà l'occasion de rappeler que, dans l'étude des solutions, la théorie de la dissociation électrolytique rencontre des difficultés d'une nature analogue. Elle ne permet pas d'expliquer la variabilité des propriétés de la solution ou de ce qu'on appelle « le milieu thermodynamique ». Tandis que l'Atomistique cherche à pénétrer le mécanisme complexe des phénomènes dont la solution est le siège, et de déterminer pour cela, à partir de la

(1) *Premier conseil de Chimie Solvay*, p. 278.

structure de chaque molécule ou de chaque ion, la nature et la grandeur des forces que ces corpuscules créent autour d'eux, il se forme, sous l'impulsion même de Lewis, une « théorie thermodynamique des solutions », indépendante de toute hypothèse sur la constitution du milieu. Mais toute théorie thermodynamique se rattache à la conception d'une Science positive et implique un renoncement qui n'est pas dans la nature de l'esprit humain. Il y a, d'autre part, au point de vue qui nous intéresse particulièrement ici, une différence essentielle entre l'unité que réalisent dans les sciences physiques les théories thermodynamiques et celle que pourrait réaliser l'Atomistique. La première est le résultat de la découverte de principes abstraits et assez généraux pour qu'ils puissent s'appliquer à tous les changements, quels qu'ils soient ; la seconde sera la démonstration d'une identité de nature intime entre les faits divers que les deux sciences étudient. L'une est l'œuvre de l'esprit qui fait la Science, l'autre est une propriété des choses. L'unité véritable des sciences physiques ne peut être établie que par l'Atomistique. C'est aujourd'hui dans le champ de la Chimie que se joue l'avenir du mécanisme, sous la forme qu'il a acquise après toutes les conquêtes de la Physique moderne et qui n'est certainement pas sa forme définitive.

Si imparfaites qu'elles soient, les théories électroniques de Kossel, de Lewis et de Langmuir ont reçu déjà de belles confirmations expérimentales. L'étude de la structure des cristaux par les méthodes qui utilisent les rayons X a permis d'établir que chez les halogénures alcalins, le sel gemme, par

exemple, les particules qui sont placées aux mailles du réseau cristallin cubique ne sont ni des molécules, ni des atomes, mais des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Les liaisons entre les particules constitutives du cristal (et il doit en être de même des atomes dans la molécule) sont bien de nature électrostatique. De pareils succès sont faits pour encourager la poursuite des spéculations que nous venons d'étudier. Il ne faut, du reste, pas s'étonner de constater que ces théories soient encore trop schématiques et ne puissent expliquer, dans toute leur complexité, les faits d'une science aussi riche que la Chimie. Ce qui importe pour nous, répétons-le, c'est non seulement de suivre le perfectionnement des théories électroniques dans le domaine de la Chimie, mais encore d'observer si ces théories se rapprochent peu à peu, par leurs principes, de celles de la Physique pure. Puisque toutes les spéculations de l'Atomistique s'efforcent d'aboutir à un modèle atomique unique, il s'agit de savoir dans quelle mesure le modèle qui se construit pour l'usage du chimiste ressemble à celui de Rutherford et Bohr.

Il faut bien constater, à ce sujet, que la théorie de Lewis et Langmuir accuse la différence de points de vue que nous avons déjà observée à propos de la théorie de Kossel. L'octet de Lewis et Langmuir est un modèle semi-statique. Les électrons extérieurs au noyau ont des mouvements limités à certaines régions de la couche à laquelle ils appartiennent, et ces mouvements n'altèrent pas la symétrie générale de leur arrangement. Les liaisons de covalence par paires d'électrons ramènent discrètement dans la théorie les liaisons dirigées que Kossel avait cru pouvoir



abandonner. Au fur et à mesure que le modèle électronique se spécialise dans le domaine de la Chimie, il devient de plus en plus rigide. Peut-être lui sera-t-il nécessaire de s'assouplir un jour, s'il veut expliquer la variabilité de la configuration de l'atome suivant les conditions extérieures, mais les théories électroniques n'ont pas encore aujourd'hui abordé cette étape dans leur perfectionnement. Elles semblent orientées, pour le moment, vers une explication de l'architecture moléculaire, et les octets de Langmuir remplacent dans les formules de structure les symboles des éléments. Là où le chimiste mettait une lettre, ou un trait, les théories nouvelles mettent un cube ou une paire d'électrons. Le symbole est devenu une image, mais l'image comme le symbole est rigide, et le modèle atomique dont la Chimie a besoin pour représenter les assemblages moléculaires doit être *statique*, tandis que celui de Rutherford et Bohr, chargé avant tout d'expliquer l'émission ou l'absorption de radiations, est un modèle *dynamique*.

L'octet semi-rigide de Lewis et Langmuir limite les mouvements des électrons, mais ne les supprime pas. L'opposition entre le point de vue de la spectroscopie et celui de la Chimie s'accuse complètement dans la théorie de J.-J. Thomson <sup>1</sup>.

Dans le modèle que ce physicien a établi vers 1920 à l'usage surtout de la Chimie, les électrons occupent des positions déterminées et invariables. Quand

(1) On trouvera un exposé presque complet des travaux de J.-J. Thomson sur ce sujet dans l'ouvrage suivant : *L'électron en Chimie*. Cinq conférences faites à l'Institut Franklin, de Philadelphie ; traduction R. Fric, préface de M. A. Cotton ; Paris, 1926.

nous avons rappelé les traits essentiels du modèle que le même physicien avait déjà proposé vingt ans auparavant et qui fut remplacé par celui de Rutherford, nous avons constaté qu'une configuration stable ne pouvait être réalisée avec un noyau positif et des électrons extérieurs à lui que si ces derniers tournaient autour du centre positif qui les attire. Tous les modèles admettaient que les attractions entre les particules électrisées étaient régies par la loi de Coulomb. Dans la théorie de J.-J. Thomson, on admet encore que la répulsion des électrons varie en raison inverse du carré de la distance, mais on suppose que l'action  $F$  du noyau positif sur un électron extérieur s'exprime par la relation plus complexe :

$$F = \frac{Ee}{r^2} \left( 1 - \frac{c}{r} \right);$$

$E$  et  $e$  représentent respectivement la charge positive du noyau et la charge négative d'un électron. Pour de grandes valeurs de la distance  $r$ , le premier terme l'emporte sur le second et la force  $F$  est une attraction qui obéit d'autant mieux à la loi de Coulomb que la distance est plus grande. Pour des distances très faibles, au contraire, de l'ordre des dimensions atomiques, l'attraction devient une répulsion. Quand  $r$  est égal à la constante  $c$ , la force est nulle, et l'électron se trouve en équilibre stable.

J.-J. Thomson remarque, en faisant appel à cette hypothèse nouvelle et audacieuse, qu'il est nécessaire d'introduire une longueur de l'ordre des dimensions atomiques pour édifier n'importe quelle théorie de l'atome. L'hypothèse que les actions électriques obéissent à la loi de Coulomb « ne met en effet à

notre disposition que deux quantités, la masse de l'électron et sa charge et ne nous fournit pas les trois unités d'espace, masse et temps nécessaires pour une théorie physique quelconque » <sup>1</sup>.

L'équilibre d'un édifice atomique constitué par un noyau positif de charge  $E$  et par  $n$  électrons de charge  $e$  se ramène à un problème de Statique. Quand l'atome n'a qu'un électron, celui-ci est évidemment placé à la distance  $c$  ; quand il en a 2, l'attraction qu'exerce sur eux la charge positive du noyau équilibre leur répulsion mutuelle et ils se placent, de part et d'autre du noyau, dans des positions symétriques et à une distance de lui supérieure à la valeur de la constante  $c$ . Trois électrons se disposent aux 3 sommets d'un triangle équilatéral au centre duquel est le noyau ; quatre électrons, aux sommets d'un tétraèdre, etc... Au fur et à mesure que croît le nombre des électrons, la distance angulaire de deux électrons voisins diminue. Il doit arriver un moment où il n'est plus possible, à cause de leur répulsion mutuelle, d'accumuler des électrons sur un même polyèdre régulier. L'hypothèse fondamentale de J.-J. Thomson permet d'établir que 9 électrons ne peuvent être maintenus sur une même couche polyédrique que si la charge positive du noyau est supérieure à la charge totale des électrons ( $E > 9e$ ). Comme les modèles atomiques doivent rappeler la neutralité électrique de l'atome, il ne peut exister plus de 8 électrons sur la même couche. Le 9<sup>e</sup> doit se placer à l'extérieur ; il devient le premier d'une couche nouvelle qui est complète quand elle contient

(1) *L'électron en Chimie*, p. 5.

à son tour 8 électrons. A l'inverse de Kossel, qui admettait sans la démontrer la stabilité particulière des couches complètes formées de 8 électrons, J.-J. Thomson l'explique simplement à partir de son hypothèse initiale, qui lui permet encore d'établir que les 8 électrons d'une couche complète se disposent aux sommets d'un cube tordu (*twisted cube*) <sup>1</sup>.

La loi d'action choisie par J.-J. Thomson conduit donc, d'une part, à la disposition des électrons par couches concentriques qui avait permis à Kossel d'interpréter la classification périodique et, d'autre part, à l'octet de Lewis et Langmuir, mais elle possède la base théorique qui manquait aux théories précédentes. Le nombre des faits chimiques qu'elle permet de grouper est considérable et elle s'étend à beaucoup de propriétés physiques de l'atome. Elle donne une explication de la formation des molécules à partir d'atomes identiques et d'atomes différents. L'étude de la stabilité des édifices moléculaires constitués par deux noyaux et plusieurs électrons montre encore que les actions des deux charges positives ne peuvent retenir ensemble plus de 8 électrons empruntés aux couches extérieures des deux atomes. Ainsi s'explique que le chlore, qui a 7 électrons périphériques, ne puisse s'unir à plus d'un atome de sodium qui n'en a qu'un. La disposition des électrons en octets dans les couches complètes permet à la théorie de J.-J. Thomson, comme à celle de Lewis et Langmuir, de

(1) Cette figure s'obtient à partir de deux carrés dont les plans sont parallèles et normaux à la droite qui joint leurs centres ; on fait tourner l'un des carrés par rapport à l'autre de manière que la projection de leurs sommets sur un plan parallèle donne un octogone régulier.

prévoir les divers arrangements moléculaires possibles à partir des mêmes atomes, mais la première théorie peut discuter la stabilité des divers édifices et montrer que certains d'entre eux sont hautement instables. « On peut considérer cette division en octets, écrit J.-J. Thomson, comme une sorte d'examen d'entrée que chaque candidat doit passer pour faire reconnaître sa formule de structure, mais qui n'entraîne pas nécessairement que cette formule soit la véritable ou même une formule possible. C'est une condition nécessaire que chaque formule doit remplir, mais qui n'est pas suffisante pour assurer la stabilité du composé. Il en était de même de la vieille théorie de la valence. On peut imaginer tous les types de composés qui satisfont à la condition de valence, mais on a mis seulement en évidence [un] petit nombre d'entre eux. En fait, la chimie est quelque chose de plus qu'un dessin à main levée <sup>1</sup>. »

La même discussion des conditions de stabilité des divers édifices permet d'aborder ce qui, nous l'avons vu, constitue, au point de vue des caractères chimiques, l'une des principales difficultés des théories de la constitution de l'atome, c'est-à-dire la variabilité de la valence qui s'observe chez un grand nombre d'éléments. Il y a, en général, plusieurs façons de grouper dans une configuration stable les divers électrons d'un même atome. Si l'une de ces configurations particulières correspond à un minimum de l'énergie potentielle, la valeur de cette énergie est parfois peu différente pour d'autres configurations. Dans ce cas, l'un ou l'autre de plusieurs arrange-

(1) *L'électron en Chimie*, p. 48.

ments possibles d'électrons peut être réalisé suivant les conditions extérieures. La théorie de J.-J. Thomson, qui précise les divers arrangements possibles et les forces qui s'exercent entre les divers matériaux de l'atome et permet, par suite, de calculer dans chaque cas la valeur de l'énergie potentielle, prévoit, en particulier, que l'atome à cinq électrons périphériques peut les grouper dans deux configurations, auxquelles correspondent des valeurs de l'énergie potentielle qui ne diffèrent que de 2 %. Dans l'une, les 5 électrons sont sensiblement à la même distance et l'atome est pentavalent ; dans l'autre, dont l'énergie potentielle est un peu supérieure, quatre électrons sont disposés aux sommets d'un tétraèdre et le cinquième, placé très loin à l'extérieur, donne à l'atome les propriétés d'un élément monovalent. Cette configuration, un peu moins stable, n'a pas une grande tendance à se transformer en la première. J.-J. Thomson pense qu'on peut expliquer ainsi l'existence de *l'azote actif*, découvert par l'actuel Lord Rayleigh et dont les propriétés chimiques rappellent celles d'un métal alcalin, tandis que l'azote ordinaire est pentavalent. Des considérations analogues expliquent la variabilité de la valence des divers éléments, l'existence des isotopes et des corps d'une même *pléiade*.

Les principes utilisés par J.-J. Thomson pour l'étude de la configuration des molécules s'étendent facilement à l'étude de la structure des édifices cristallins. Un cristal ne diffère, en effet, d'une molécule que parce que le nombre de ses matériaux constitutifs est plus grand, mais les forces qui assurent la cohésion de la molécule ou celle du cristal doivent être de même nature.

La théorie de J.-J. Thomson forme donc une doctrine très cohérente et solidement construite. Pourquoi faut-il qu'elle nous éloigne tant du modèle de Rutherford et Bohr ? Au fur et à mesure que les doctrines électroniques cherchent à s'étendre au domaine de la Chimie, se creuse entre les deux sciences physiques un fossé que l'Atomistique actuelle semble impuissante à combler. Le physicien et le chimiste étudient bien cependant les mêmes atomes, et si leurs points de vue diffèrent, nous avons de bonnes raisons de croire que les caractères physiques et chimiques du modèle présentent entre eux d'étroites relations. L'Atomistique a connu, il est vrai, dans un passé peu éloigné, des difficultés analogues. Le travail audacieux de quelques théoriciens fera peut-être disparaître un jour cet antagonisme. Il n'est pas évident que les théories chimiques seront seules à se transformer pour s'adapter à leurs aînées, malgré les succès étonnants que celles-ci ont déjà remportés. Voici ce qu'a écrit à ce sujet M. Cotton, dans la Préface de la traduction française des *Conférences* de J.-J. Thomson : « Mais, dira-t-on peut-être, les vues de Rutherford et de Bohr sur la structure de l'atome, différentes de celles de J.-J. Thomson puisqu'ils admettent que les électrons tournent autour du noyau, ont conduit de leur côté à de très beaux succès. En particulier les vérifications numériques qu'elles ont reçues dans le domaine de la spectroscopie ou des rayons X, sont d'une précision vraiment extraordinaire. Sans doute, mais il faut bien remarquer que ces vérifications remarquables sont dues à l'introduction dans la théorie de la considération des quanta, introduction qui s'impose abso-

lument, mais qui garde toujours son caractère énigmatique. Actuellement, quel que soit le côté par lequel on aborde le problème de la constitution de l'atome, il faut toujours, au moment où il faut considérer les relations entre l'électron et le noyau, introduire quelque fait nouveau par lui-même inexplicable : soit, dans la théorie de J.-J. Thomson, un écart aux lois de Coulomb, soit, dans la théorie dynamique, les orbites stationnaires et les quanta. Chacune de ces théories explique d'ailleurs fort bien tout un groupe de faits. Sont-elles aussi inconciliables qu'il semble au premier abord, ne pourraient-elles pas au contraire, en se modifiant l'une par l'autre, se compléter utilement ? Il faut le souhaiter, et espérer que quelque jour les points que ces beaux travaux ont laissés dans l'ombre se trouveront, eux aussi, en pleine lumière <sup>1</sup>. »

Les travaux théoriques de Kossel, Lewis, Langmuir et J.-J. Thomson, pour ne parler que des principaux, orientent la solution du problème de l'affinité dans la direction que nous a permis de définir le développement de la Thermodynamique jusqu'au « théorème » de Nernst. Nous avons vu comment Kossel et J.-J. Thomson calculent, dans quelques cas sim-

(1) *Ibid.* p. ix. Nous ne pouvons que signaler ici un intéressant travail de M. G. Dupont sur la théorie électronique de la valence : « Essai de représentation stéréochimique des éléments. » *Bulletin de la Société chimique de France*, 1927, 4<sup>e</sup> série, t. XLI, p. 1101. — Partant de l'hypothèse que les liaisons interatomiques sont assurées *par la mise en commun des trajectoires des électrons constituant un doublet* (p. 1107), comme dans le schéma donné par Bohr pour la molécule H<sub>2</sub>, l'auteur, qui ne cherche pas une explication physique de cette hypothèse, l'utilise pour établir une représentation stéréochimique des éléments en s'efforçant de la rattacher aux propriétés physiques et chimiques.



ples, la variation d'énergie potentielle et, par conséquent, le travail qui accompagne certaines modifications dans l'édifice atomique. Nos connaissances sur l'arrangement des électrons dans l'atome ne sont pas assez avancées pour qu'on puisse aborder directement dans tous les cas le calcul de l'affinité d'une réaction chimique. Born et Landé ont eu l'idée de demander à l'étude des cristaux la loi exacte des actions qui s'exercent entre les atomes <sup>1</sup>.

Ils admettent donc, comme J.-J. Thomson, que les forces qui maintiennent la cohésion du cristal et celles qui assurent la solidité de la molécule sont de même nature. Les sels halogénés des métaux alcalins, dont la structure est la plus simple, sont formés, nous l'avons vu, par des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  alternativement placés aux sommets des mailles d'un réseau cubique. Madelung a calculé en 1918 l'énergie de formation du cristal à partir des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ , c'est-à-dire le travail qu'il faut dépenser pour amener ces ions, primitivement très éloignés les uns des autres, dans les positions relatives qu'ils occupent dans le cristal. Il trouve que ce travail est représenté par une expression de la forme  $k \frac{e^2}{r}$ ;  $k$  est une constante qui dépend des unités choisies,  $e$  représente la charge de l'électron et  $r$ , la distance de deux ions de même signe.

La loi de Coulomb, admise par Madelung pour ce

(1) On trouvera un résumé des travaux de Born dans l'ouvrage suivant : Max Born, *La constitution de la matière*, traduction H. Bellenot, Paris, 1922, p. 53 et suivantes, et dans le rapport présenté par M. Ch. Mauguin, *Théorie électronique de la valence*, au Premier conseil de chimie Solvay, Paris, 1925, p. 259.

calcul, ne permet pas d’expliquer que les ions ne se rapprochent pas indéfiniment, sous l’effet de leurs attractions mutuelles. Born admet, dans ce but, qu’à petite distance, l’attraction se change en répulsion. Il compare les deux actions attractive et répulsive, qui agissent simultanément sur les deux corpuscules, aux deux forces qui assurent l’équilibre de l’arc bandé d’une arbalète : la tension de la corde, qui maintient les extrémités de l’arc, et l’élasticité de celui-ci, qui tend à les écarter. Si la loi de Coulomb suffit, en effet, à exprimer l’action de deux ions éloignés en fonction de leur charge totale, la configuration des ions et, par suite, les actions individuelles des noyaux et des divers électrons doivent intervenir aux petites distances. Born, sans chercher à déterminer par le calcul la loi exacte de cette action, ajoute à l’énergie, calculée par Madelung, un terme correctif  $\frac{b}{r^n}$  et aboutit ainsi, pour cette énergie, à une expression de la forme,

$$U = \frac{a}{r} - \frac{b}{r^n}$$

Quand on remarque qu’en l’absence de forces extérieures l’énergie du cristal est maxima, ce qui s’exprime analytiquement par la condition  $\frac{dU}{dr} = 0$ , on obtient ainsi, avec une seconde relation, le moyen de calculer le coefficient  $b$  en fonction de  $a$ , déjà obtenu par Madelung. La distance  $r$  de deux ions voisins de même signe se calcule facilement à partir de la densité du cristal, du poids moléculaire du sel et du nombre d’Avogadro <sup>1</sup>.

(1) Le cube d’arête  $\frac{r}{2}$  et de volume  $\left(\frac{r}{2}\right)^3$  a ses sommets occu-

Ce qu'il y a de plus original dans la méthode de Born se rattache à la détermination de l'exposant  $n$ . Quand on fait agir une certaine pression sur toutes les faces d'un cristal, son volume diminue. Le rapport de la variation relative de volume à la pression qui provoque cette variation, rapport qu'on nomme le *coefficient de compressibilité* du cristal, peut donc être déterminé expérimentalement. D'après les hypothèses admises par Born sur la nature des forces qui s'exercent entre les divers constituants du cristal, le travail dépensé dans la compression, puisqu'il provoque une diminution connue de la distance  $r$  des ions, doit faire varier d'une quantité calculable l'énergie potentielle  $U$  dont Born a donné l'expression. Le travail de compression ou le coefficient de compressibilité peuvent donc être, soit déterminés expérimentalement, soit calculés en fonction des quantités  $r$ ,  $n$  et  $a$ . En égalant les valeurs obtenues dans les deux cas, on obtient une relation qui ne contient qu'une inconnue :  $n$ . L'application de cette méthode aux divers halogénures alcalins ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaBr}$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ) donne pour  $n$  des valeurs assez concordantes et voisines de 9.

On peut chercher quelles configurations électro-

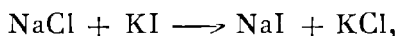
pés par 4 ions  $\text{Na}^+$  et 4 ions  $\text{Cl}^-$ . Chaque sommet étant commun à 8 cubes, un cube ne correspond qu'à une demi-molécule  $\text{NaCl}$ , c'est-à-dire à  $\frac{\mu}{2N}$  grammes. ( $\mu$  est la masse moléculaire du sel,  $N$ , le nombre d'Avogadro). On a donc, en désignant par  $\rho$  la densité du cristal :

$$\rho \left(\frac{r}{2}\right)^3 = \frac{\mu}{2N},$$

d'où l'on calcule  $r$ .

niques il convient d'imaginer pour les ions  $\overset{+}{\text{Na}}$  et  $\bar{\text{Cl}}$  si l'on veut retrouver, par le calcul, dans la loi d'action indiquée par Born, un exposant  $n$  égal à 9. Cette valeur ne s'obtient que pour un arrangement à *symétrie cubique* des électrons. L'étude de l'élasticité des cristaux confirme donc, dans un cas particulier, les conceptions de Kossel sur la nature électrique des liaisons moléculaires et celles de Lewis et Langmuir sur la distribution des électrons en *octets*.

L'exposant  $n$  une fois déterminé, on peut calculer, au moyen de la formule de Born, le travail ou la chaleur qui correspondent à la formation d'une molécule telle que NaCl à partir de ses ions. Les valeurs obtenues pour différents halogénures métalliques permettent de calculer la chaleur de certaines réactions de ces sels entre eux. S'il s'agit, par exemple, de la réaction :



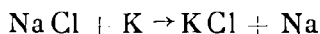
on supposera que les sels NaCl et KI sont d'abord dissociés en leurs ions  $\overset{+}{\text{Na}}$ ,  $\bar{\text{Cl}}$ ,  $\overset{+}{\text{K}}$ ,  $\bar{\text{I}}$ , puis associés différemment pour donner les molécules NaI et KCl.

Un principe bien connu de Thermochimie nous permet d'obtenir la chaleur de la réaction précédente en faisant la somme des chaleurs des différentes réactions partielles en lesquelles nous l'avons décomposée. Comme, d'autre part, la même chaleur de réaction peut être donnée par la mesure des chaleurs de dissolution des sels, le rapprochement de la valeur calculée et de la valeur donnée par l'expérience fournit une vérification de la théorie de Born. La concordance numérique est assez bonne, surtout si l'on remarque que les valeurs théoriques sont obtenues

en faisant la différence de nombres qui ne diffèrent que de quelques centièmes, en valeur relative.

La chaleur de réaction qu'on calcule ainsi est celle qui correspond au zéro absolu, car les ions ont été supposés immobiles aux sommets des mailles du réseau.

La théorie de Bohr qui, grâce à la relation  $W = h\nu$ , permet de ramener à une mesure optique (celle de la fréquence  $\nu$ ) le calcul du travail d'ionisation des ions positifs, apporte ainsi une contribution à la mesure de l'affinité de certaines réactions de double décomposition, comme la suivante :



Cette réaction peut être obtenue, en effet, par une décomposition de la molécule NaCl en ses ions  $\overset{+}{\text{Na}}$  et  $\bar{\text{Cl}}$ , puis par la transformation de l'atome neutre K en ion  $\overset{+}{\text{K}}$  et de l'ion  $\overset{+}{\text{Na}}$  en atome neutre Na, puis, enfin, par la formation de la molécule KCl aux dépens des ions  $\bar{\text{Cl}}$  et  $\overset{+}{\text{K}}$ . La chaleur de la réaction globale s'obtient donc par application du principe de l'état initial et de l'état final, en faisant la somme de quantités qui sont toutes connues.

La détermination d'une chaleur de réaction et, par suite, celle de l'affinité correspondante, se trouvent donc ramenées, dans un cas particulier, à des mesures purement physiques : mesures de compressibilité, mesures de la fréquence de certaines radiations et mesures qui ont pour but de fixer la structure de l'édifice cristallin. En dehors des difficultés qu'il peut y avoir à généraliser les méthodes précédentes pour les appliquer à des corps cristallisés d'une structure plus complexe que celle du chlorure de

sodium, il n'est peut-être pas inutile de rappeler que cette structure elle-même ne peut toujours être fixée uniquement par les mesures de la spectroscopie aux rayons X. « Pour les cristaux simples, les résultats obtenus s'imposent avec une évidence telle qu'on ne peut guère mettre en doute les structures assignées. L'analyse des cristaux complexes est plus difficile et la part des considérations spéculatives y devient plus importante. En effet, les lois de la diffraction des rayons X par les cristaux ne sont pas suffisamment connues pour qu'on puisse, par le seul secours des rayons X, fixer la position de tous les atomes <sup>1</sup>. » De quelque côté qu'on examine le rattachement de la Chimie à la Physique, que ce soit au point de vue du calcul de l'affinité ou à celui de la détermination de la structure des molécules, ce rapprochement ne prend la forme d'une réduction de la première science à la seconde que dans des cas très simples. Chaque fois que les théories ou les méthodes physiques s'attaquent, dans l'étude des problèmes chimiques, à des cas un peu complexes, elles doivent faire appel aux résultats de la Chimie, c'est-à-dire renoncer, au moins provisoirement, à se développer selon leurs propres moyens.

---

(1) *L'analyse des structures cristallines par les rayons X. Ses rapports avec la constitution chimique.* — 2<sup>e</sup> conseil de Chimie Solvay, Rapports et discussions. Paris, 1926, p. 44.

## CONCLUSIONS

---

Le rapprochement de la Physique et de la Chimie, que nous venons d'étudier, rappelle, par ses caractères, le rattachement de la Physique à la Mécanique, tenté par les physiciens de la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle.

Il s'agissait alors d'utiliser la Mécanique, qui apparaissait comme la science idéale, à laquelle devaient se ramener toutes les autres sciences, pour édifier les différentes branches de la Physique et, en particulier, la Théorie de la Chaleur.

Dans notre étude sur l'*Entropie* et le rôle de ce concept dans le développement historique de la Thermodynamique, nous avons montré que les tentatives faites au cours du siècle passé pour construire une Science générale de tous les phénomènes, ont tout d'abord reposé sur une assimilation étroite des concepts de travail et de chaleur.

Le principe de l'équivalence, premier principe de la Thermodynamique, montre, en effet, que dans les transformations qui s'effectuent suivant un cycle fermé, c'est-à-dire celles dans lesquelles le système de corps qui est le siège de la série de transformations se retrouve dans un état final identique à l'état initial, la production d'une quantité déterminée de l'une des grandeurs travail ou chaleur s'accompagne de la dis-

parition d’une quantité déterminée de l’autre grandeur. Tout se passe donc, dans les phénomènes que nous observons, comme si le travail et la chaleur étaient les deux aspects d’une même fortune de l’Univers qu’Helmholtz appela d’abord la *force* et que les physiciens de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle nommèrent *l’énergie*. Le concept d’énergie devait être le lien de tous les phénomènes, et la Science générale que rêvait Rankine devait être *l’Energétique*. Quand on admet que la chaleur est, dans son essence, due au mouvement des molécules qui constituent les divers corps, les phénomènes dans lesquels le travail est transformé en chaleur s’expliquent le plus naturellement du monde au moyen du théorème des forces vives. Ainsi se fait, sans difficulté, le rattachement à la Mécanique de la Théorie de la chaleur.

L’assimilation trop étroite entre le travail et la chaleur est, on le sait, ruinée par le second principe de la Thermodynamique dû à Carnot et à Clausius.

La chaleur, loin d’être « équivalente » au travail mécanique, ne saurait redonner le travail à partir duquel elle a été produite, sans qu’il subsiste, par ailleurs, une autre modification. La chaleur est incontestablement un déchet de l’activité des systèmes dont nous observons l’évolution et, sous quelque forme qu’on envisage les faits, sous quelque biais théorique qu’on les étudie, on ne réussit pas à dissimuler cette vérité.

Par là, la Théorie de la chaleur et la Thermodynamique qui en est le prolongement, nous montrent, dans leur développement historique, et d’une manière



schématique, l'interaction de l'esprit et des choses, par laquelle se fait la Science. Ici deux principes ou deux aspects des rapports de la chaleur et du travail : l'un, qui semble servir notre besoin d'unité dans la Science, nous invite à poursuivre une fusion étroite de la Mécanique et de la Théorie de la Chaleur ; l'autre, au contraire, qui nous paraît beaucoup moins intelligible, et que l'esprit n'a accepté que lentement et comme à regret, ruine l'assimilation sur laquelle étaient basées toutes les tentatives pour réaliser dans ce domaine l'unité de la Science.

L'histoire de la Théorie de la Chaleur, dans sa complication apparente, est l'histoire d'un même conflit, conflit de l'esprit, d'une part, qui recherche certains rapports, certaines analogies qui le séduisent, et des faits, d'autre part, qui résistent aux réductions qu'on voudrait leur faire subir ; conflit de la *forme* et du contenu réel qu'on veut y couler. Le développement historique de la Science n'oppose pas toujours, avec autant de netteté ou de simplicité schématique, l'esprit et le réel. Certes, on peut même penser qu'une distinction trop accusée entre ces deux éléments de toute science est artificielle et dénuée de signification. Il n'en est pas moins vrai que, même d'un point de vue purement idéaliste, le dualisme que nous avons voulu mettre en évidence dans la formation d'une théorie réapparaît en partie, et cela dans un autre langage ou sous un autre vêtement philosophique.

La Théorie de la chaleur est donc, pour l'historien et le philosophe de la Science, un type simple, par l'étude duquel il convient de commencer et qui, dans une certaine mesure, permet de comprendre le

développement d’autres branches de la théorie physique.

Nous avons dit, dans notre étude sur l’*Entropie*, quelle transformation profonde avait dû subir le mécanisme du début du XIX<sup>e</sup> siècle, pour s’adapter à des nécessités nouvelles et expliquer, en particulier, le second principe de la Thermodynamique. Ce qui était resté, somme toute, du mécanisme traditionnel, c’était son esprit, c’est-à-dire la croyance en la possibilité d’une explication de tous les faits observables par le mouvement des particules qui forment la matière, mais les principes eux-mêmes, auxquels on avait cru pouvoir tout d’abord demander ces explications, avaient dû subir des changements si profonds et si inattendus que la Mécanique corpusculaire qui s’était ainsi constituée n’avait plus de commun avec la Mécanique classique de Newton et de Galilée que le nom et certaines formes du langage.

L’essor merveilleux de la Physique atomique, au début du XIX<sup>e</sup> siècle, n’a fait, nous l’avons vu dans le second chapitre de cette étude, que précipiter cette évolution. La notion de matière qui servait de support à toutes les explications mécaniques jusqu’à la fin du siècle dernier, s’est peu à peu évanouie pour faire place à celle de charge électrique qui n’est, quand on y réfléchit bien, ni plus obscure, ni plus claire que celle qu’elle a remplacée. Pour la Physique d’aujourd’hui, tous les phénomènes qu’elle étudie doivent s’expliquer par les mouvements des particules électrisées, ions et électrons, en lesquelles se résolvent tous les atomes. La première tentative de ce mécanisme nouveau, pour envahir peu à peu toute la Science, doit être l’explication des faits de la Chimie, faits qui,

ne sauraient être considérés, pour la plupart des savants d'aujourd'hui, que comme des modifications dans la configuration des édifices moléculaires et atomiques. Quand on a adopté ce point de vue, la connaissance complète des lois qui président aux actions mutuelles des corpuscules électrisés doit suffire à expliquer tous les faits d'ordre physique ou chimique qui ont leur siège dans la matière. L'unité une fois réalisée dans les sciences physiques, le nouveau corps de doctrines ainsi constitué cherchera à pénétrer complètement le domaine de la Biologie.

Notre but, il est à peine besoin de le dire, n'est pas d'anticiper, pour des fins dogmatiques, sur les résultats de ces tentatives et de dire si celles-ci sont légitimes ou non, s'il y a, dans les faits biologiques ou psychologiques, des éléments irréductibles au déterminisme scientifique; si, enfin, la Science trouvera, dans la recherche progressive de son unité, une *coupure* qu'elle ne saura franchir. La Science contemporaine « est devenue trop complexe, trop sinueuse, trop instable, comme l'a écrit M. Léon Brunschvicg, pour servir l'intérêt de la spéculation dogmatique qui veut des systèmes simples et définitifs (1) ».

Nous avons donc dû nous borner à montrer, aussi objectivement que cela nous a été possible, comment les théories successives de Kossel, Lewis, Langmuir, J.-J. Thomson et Born, ont précisé le rapprochement qui prépare l'unité des sciences physico-chimiques et la constitution du mécanisme nouveau, plus complexe et plus souple, au moyen duquel ces

(1) Léon Brunschvicg, *L'expérience humaine et la causalité physique*, Paris, 1922, p. 563.

sciences entreprendront à leur tour la conquête intégrale de la Biologie.

Dans l'étude du rapprochement actuel de la Physique et de la Chimie, nous avons dû nous arrêter là où le développement des théories les plus récentes nous avait conduit. Il faut bien constater que l'explication des faits chimiques par l'Atomistique des actions électriques n'en est qu'à son début, mais si l'on ne peut méconnaître les difficultés de ces explications, on ne saurait nier les résultats vraiment remarquables qu'elles ont déjà permis d'obtenir.

Si les efforts que tente aujourd'hui la Physique pour absorber la Chimie sont tout différents de ceux qui ont été faits par les savants de la première moitié du XIX<sup>e</sup> siècle pour rattacher certains chapitres de la Physique à la Mécanique classique, nous pouvons retrouver, dans la Science d'aujourd'hui, comme dans celle du siècle passé, à côté d'excellentes raisons qui militent en faveur du rapprochement recherché par le savant, l'opposition plus ou moins accusée de l'esprit qui veut comprendre ce qu'il ignore au moyen des idées qu'il possède déjà, et des faits nouveaux qui semblent affirmer leur caractère original et spécifique, et ne se laissent pas enfermer dans le cadre trop rigide ou trop étroit de principes qui ont été établis pour l'étude des faits plus simples ou d'un autre domaine. L'opposition de la Physique et de la Chimie s'exprime dans l'Atomistique nouvelle par l'opposition des schémas atomiques de Bohr et de J.-J. Thomson, construits avec les mêmes matériaux, sans doute, mais fort différents l'un de l'autre, puisque le premier est un modèle dynamique, le second, un modèle statique.

Comment se fera la conciliation de deux points de vue qui paraissent encore assez opposés ? Nul ne saurait le prévoir, car la Physique théorique d'aujourd'hui décourage, plus que jamais, par ses hardiesses, les anticipations qu'on pourrait être tenté de faire à ce sujet.

Ce qui paraît certain, comme nous l'avons montré, c'est que l'unité des sciences physiques ne sera pas réalisée par une extension pure et simple à la Chimie des principes que la Physique a façonnés pour ses propres besoins, et que le caractère spécifique des faits chimiques, si ce caractère existe, ou la complication qu'introduit le conditionnement de ces faits, s'affirmera dans l'Atomistique nouvelle, au prix, peut-être, d'une transformation profonde de celle-ci, comme les faits de la chaleur, et, en particulier, le principe de Carnot, ont bouleversé le mécanisme traditionnel, quand celui-ci a cherché à les expliquer.

Pour reprendre une image dont nous nous sommes servi au début de notre étude sur l'Entropie, la Science tout entière ne se développera pas comme une colonie de la Mécanique ou de la Physique, mais, au contraire, comme une vaste fédération dont la constitution se modifiera à chaque annexion, pour s'adapter à de nouvelles nécessités. M. Brunschvicg a exprimé la même idée d'un mot en disant que le développement de la Science n'est pas *progressif*, mais *réflexif* (1).

Il est à peine utile de souligner l'intérêt philosophique de cette conclusion. Quand on a suivi le dé-

(1) L. Brunschvicg, *L'expérience humaine...*, p. 434.

veloppement historique de la Physique dans certains domaines, on demeure convaincu que les principes les plus généraux qui pourront s'appliquer à l'ensemble des phénomènes du monde inorganique et organique seront, s'il est permis à l'esprit humain de les découvrir jamais, fort différents, sans doute, de ceux que la Science utilise aujourd'hui dans l'étude des faits relativement simples qu'elle parvient à expliquer complètement. S'il est légitime de chercher à comprendre toujours mieux l'ensemble des faits que nous offre l'Univers observable, et s'il est vrai que pour comprendre quelque fait nouveau, il faut le ramener tout d'abord à ce qu'on connaît déjà, il ne faut pas oublier que les idées dont se sert le physicien dans ses recherches sont essentiellement provisoires et sujettes, comme beaucoup d'autres idées et de doctrines, et des plus vivantes, à d'incessants remaniements.

Mais, à vrai dire, si profonds que puissent nous paraître les bouleversements dans les conceptions de la Physique contemporaine, les hypothèses et les théories ne font que se transformer, et quand elles semblent disparaître, leur disparition n'est souvent ni complète, ni définitive.

Ce qu'elles ont expliqué une fois, elles continuent naturellement à l'expliquer toujours, mais, pour s'adapter à des faits nouveaux, elles doivent, soit changer de costume, soit s'intégrer dans des constructions plus grandioses et plus générales.

L'observateur superficiel peut croire alors qu'elles sont mortes, parce qu'il ne les reconnaît plus sous le vêtement nouveau ou dans l'ensemble où elles n'ont plus maintenant qu'une place modeste. Au reste,

comme l'a judicieusement fait remarquer M. André Lalande, « quand l'expérience condamne une hypothèse, il se peut qu'elle la condamne sous la forme précise où elle est formulée, mais qu'une légère modification de celle-ci rétablisse l'accord avec les faits (1). »

Un certain nombre d'anciennes hypothèses réapparaissent ainsi, plus ou moins transformées, dans la Science d'aujourd'hui. Qu'il nous suffise de citer la vieille théorie électro-chimique de Berzélius, modernisée par Kossel, et la théorie de l'émission de Newton, si génialement exhumée par Louis de Broglie.

Nous ne saurions achever cette étude sans signaler le bouleversement qu'apportent dans les explications de l'Atomistique les travaux récents de Heisenberg, de Born, de Louis de Broglie et de Schrodinger. La Mécanique de Bohr semble aujourd'hui dépassée. Les fondateurs de la *Mécanique ondulatoire* nous invitent à renoncer aux idées simples que nous nous faisons des corpuscules électrisés, en les assimilant à des objets de faible étendue, possédant une position et une vitesse déterminées. Il est impossible, affirme la doctrine nouvelle, d'assigner à la fois avec précision une position et un état énergétique aux corpuscules qui constituent un atome. Il faut donc renoncer aux images séduisantes et symboliques dans lesquelles nous recherchions, il y a peu de temps encore, l'explication de tous les faits d'ordre physique ou chimique. La Mécanique ondulatoire va plus loin encore ; elle

(1) A. Lalande, *Les théories de l'Induction et de l'Expérimentation*. Paris, sans date, page 237.

affirme que le déterminisme physique n'est qu'une apparence des phénomènes à notre échelle, et que les lois causales doivent être remplacées par des lois de probabilité, comme les « individus physiques bien localisés et à mouvement bien défini [doivent être] remplacés par des individus physiques qui refusent de se laisser représenter simplement et ne peuvent jamais être qu'à moitié décrits (1). »

Il semble, cette fois, que la théorie physique ait fait un grand saut. On se demande vraiment comment vont se poser beaucoup d'anciens problèmes et, en particulier, celui de la conciliation des points de vue de la Physique et de la Chimie dans le domaine de l'Atomistique. Ici, moins qu'ailleurs, on ne saurait se livrer à des anticipations. Il faut laisser aux doctrines nouvelles le temps de développer leurs conséquences, de confronter celles-ci avec l'expérience et de raccorder leurs points de vue aux conceptions anciennes qu'elles veulent remplacer. Peut-être nous sera-t-il permis bientôt d'apercevoir si les difficultés que le théoricien rencontre dans la fusion étroite de la Physique et de la Chimie sont dues à une différence profonde dans la nature ou la complication des faits que les deux sciences étudient, ou à l'indigence des moyens par lesquels les savants cherchent, depuis quinze années, à réaliser l'unité des sciences physiques.

---

(1) Louis de Broglie, *Déterminisme et Causalité dans la physique contemporaine*, *Revue de Métaphysique et de Morale*, octobre-décembre 1929, p. 442.



## BIBLIOGRAPHIE

---

### CHAPITRE PREMIER

A. WURTZ. — *Dictionnaire de Chimie pure et appliquée*, Paris, 1868. *Histoire des doctrines chimiques depuis Lavoisier jusqu'à nos jours* (Discours préliminaire): article: « affinité », p. 69.

(On trouvera, à la fin de cet article, p. 83, une bibliographie des travaux et écrits relatifs à l'affinité et antérieurs à 1865.)

BERTHOLLET. — *Essai de Statique chimique*, Paris, 1803.

LESPIEAU. — *La molécule chimique*, Paris, 1926.

W. OSTWALD — *L'évolution d'une Science. La Chimie*, Paris, 1910.

W. OSTWALD — *L'évolution de l'Electrochimie*, Paris, 1912.

On trouvera la bibliographie des travaux relatifs à la Thermodynamique dans notre étude : *l'Entropie, son rôle dans le développement historique de la Thermodynamique*, Paris, 1930.

Pour ce qui concerne le « théorème » de Nernst et la théorie des piles réversibles du même auteur, voir Nernst : *Traité de Chimie générale*, 2<sup>e</sup> édition française. Tome II, Paris, 1923, p. 321 et suivantes et p. 384 et suivantes.

### CHAPITRE II

Nous ne reproduisons pas ici la bibliographie très longue, relative aux travaux sur la structure de l'atome. On la trouvera dans les publications récentes, et en particulier dans :

O. D. CHWOLSON. — *Traité de physique*. Tome supplémentaire. *La physique de 1914 à 1926*, première partie, Paris, 1927, p. 21, 48, 99, 127, 249.

A. SOMMERFELD. — *La Constitution de l'Atome et les Raies spectrales*. Traduction H. Bellenot, Paris, 1923.

BRUNOLD : *Affin. Chim.*

8

## CHAPITRE III

- W. KOSSEL. — Ueber Molekulbildung als Frage des Atombaus. *Annalen der Phys.* (4), t. XLIX, 1916, p. 229.
- W. KOSSEL. — *Les forces de valence et les spectres de Röntgen*. Deux mémoires sur la Structure électronique de l'Atome. Traduction M. Golay, Paris, 1922.
- G. N. LEWIS. — The Atom and the molecule. — *Jour. Amer. Chem. Soc.*, t. XXXVIII, p. 762 (1916).
- IRVING LANGMUIR. — The Arrangement of Electrons in Atoms and Molecules, *ibid.*, t. XLI, p. 868 (1919).
- IRVING LANGMUIR. — Isomorphism, Isosterism and Covalence, *ibid.*, t. XLI, p. 1543.
- IRVING LANGMUIR. — The Octet Theory of Valence, *ibid.*, t. XLII, p. 274 (1920).
- J.-J. THOMSON. — *L'électron en Chimie*. Cinq conférences faites à l'Institut Franklin de Philadelphie. Traduction R. Fric. Préface de M. A. Cotton, Paris, 1926.
- MAX BORN. — *La constitution de la matière*. Traduction H.-Belletot, Paris, 1922. (Cet ouvrage contient une bibliographie des travaux de Born, Landé, Madelung,...)
- Ch. MAUGUIN. — *Théorie électronique de la valence*. Rapport présenté au premier Conseil de Chimie Solvay et Discussion de ce rapport. Paris, 1925, p. 206.
- G. DUPONT. — Sur la théorie électronique de la valence. Essai de représentation stéréochimique des éléments. *Bulletin de la Société chimique de France*, 4<sup>e</sup> série, XLI, 1927, p. 1101.
- W. L. BRAGG. — L'analyse des structures cristallines par les rayons X. Ses rapports avec la constitution chimique. *Rapport présenté au deuxième Congrès de Chimie Solvay*. Paris, 1926, p. 44.

## AUTRES PUBLICATIONS CITÉES DANS CETTE ÉTUDE :

- SVANTE ARRHÉNÉNIUS. *Conférences sur quelques thèmes choisis de la Chimie physique pure et appliquée, faites à l'Université de Paris du 6 au 13 mars 1911*. Paris, 1912.
- L. BRUNSCHVICG. — *L'expérience humaine et la causalité physique*, Paris 1922.

- A. LALANDE. — *Les théories de l'Induction et de l'Expérimentation*. Paris, sans date.
- LEWIS. — *Traité de Chimie physique*, traduit sur la 3<sup>e</sup> édition anglaise par Vigneron. Paris, 1922, t. III.
- Ch. MOUREU. — *Notions fondamentales de Chimie organique*. Paris, 1921.
- G. URBAIN. — La Chimie sub-atomique et l'atome moderne. *Revue philosophique*, 52<sup>e</sup> année, CIII, p. 161.
- G. URBAIN. — Remarques sur l'orientation des doctrines chimiques. *Revue de métaphysique et de morale*, 1929, p. 177.
-



## TABLE DES MATIÈRES

---

PRÉFACE. . . . .	I
CHAPITRE PREMIER. — <i>Le problème de l'affinité chimique avant le développement contemporain de l'Atomistique.</i>	
La notion d'affinité chimique. — L'influence des corps réagissants ; les tables de Bergman. — Les théories newtoniennes de l'affinité. — L'influence des conditions physiques ; les conceptions de Berthollet. — Les débuts de l'Electrochimie ; les idées de Berzélius sur l'affinité. — La mesure de l'affinité ; la Thermochimie de Berthelot. — La théorie thermodynamique de l'affinité. — La théorie des piles réversibles et l'électro-affinité. — Le théorème de Nernst ; l'affinité déterminée par des données thermiques. — Ce que le problème de l'affinité peut attendre de l'Atomistique. . . . .	7
CHAPITRE II. — <i>La base des théories explicatives que l'Atomistique propose à la Chimie ; le modèle de Rutherford et Bohr.</i>	
Les particules électrisées ; l'électron. — L'atome de J.-J. Thomson. — L'atome de Rutherford. — L'atome de Bohr. — Les travaux de Moseley. — Les niveaux d'énergie. — La structure du noyau atomique ; les isotopes. . . . .	33
CHAPITRE III. — <i>La contribution actuellement fournie par l'Atomistique au problème de l'affinité chimique :</i>	
Le domaine réservé, dans le modèle de Rutherford et Bohr, à l'explication des propriétés chimiques. — La théorie électronique de la valence de Kossel ; ses tendances ; sa parenté avec la classification périodique. —	

La formation des complexes suivant Kossel. — Les hydrures des éléments négatifs. — Critique de la théorie. — Comment Kossel a engagé le rapprochement des deux sciences physiques. — La théorie des octets de Lewis et Langmuir. — Le conditionnement des phénomènes. — L'opposition entre les points de vue de la Physique et de la Chimie dans les théories électroniques. — L'atome statique de J.-J. Thomson. — Le calcul de l'affinité chimique à partir des actions électriques : les travaux de Born et Landé. . . . . 57

CONCLUSIONS. . . . . 103

BIBLIOGRAPHIE. . . . . 113

---



