

ANDRÉ JOB

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse,

LA MÉTHODE EN CHIMIE

LA MÉTHODE EN CHIMIE
L'ŒUVRE DE BERTHELOT ET LES THÉORIES CHIMIQUES
LE MÉCANISME DE L'OXYDATION

A. HERMANN

LIBRAIRE-ÉDITEUR

6 RUE DE LA SORBONNE
PARIS

ÉDOUARD PRIVAT

LIBRAIRE-ÉDITEUR

TOULOUSE

ANDRÉ JOB

Professeur à la Faculté des Sciences de l'Université de Toulouse.

LA MÉTHODE
EN CHIMIE

LA MÉTHODE EN CHIMIE
L'ŒUVRE DE BERTHELOT ET LES THÉORIES CHIMIQUES
LE MÉCANISME DE L'OXYDATION

A. HERMANN
LIBRAIRE-ÉDITEUR
6, RUE DE LA SORBONNE
PARIS

ÉDOUARD PRIVAT
LIBRAIRE-ÉDITEUR
TOULOUSE

INTRODUCTION

Les trois articles qu'on trouvera réunis ici ont été écrits à des points de vue divers. Le troisième¹ est, pour ainsi dire, issu directement du laboratoire, où le mécanisme de l'oxydation fait le principal objet de mes travaux. Le second² est plus général puisqu'il traite d'une œuvre aussi vaste que celle de Berthelot; on voudra bien n'y pas chercher une reconstitution historique de la carrière du savant, mais plutôt un essai d'interprétation moderne de sa pensée d'après ses écrits. Enfin le premier³ est un exposé de méthode; il était d'abord destiné à des élèves, et j'avoue que si je l'ai placé en premier lieu, c'est un peu pour attirer leur attention. Je souhaite qu'ils le lisent de près et qu'ils y trouvent quelques raisons de s'intéresser à la chimie.

1. *Revue du mois*, février 1906.

2. *Revue de métaphysique et de morale*, novembre 1907.

3. Article de collaboration à un livre sur *La méthode dans les sciences*, Félix Alcan, 1908, et aussi, *Revue de métaphysique et de morale*, mars 1908.

LA MÉTHODE EN CHIMIE'

L'observation des objets qui nous entourent nous conduit à distinguer diverses sortes de matière. Quand nous désignons d'un mot le marbre ou le cuivre, nous entendons rappeler qu'un certain ensemble de qualités est commun à tous les objets en marbre, et qu'un autre ensemble est commun à tous les objets en cuivre. D'ailleurs ce qui précise la notion et qui justifie le mot, c'est que l'ensemble de qualités ainsi désigné dans l'un et l'autre cas paraît être quelque chose de défini et de persistant. Défini, dans quelle mesure? Persistant, à quel degré? Telles sont les questions auxquelles la Chimie s'efforce de répondre.

Dire que l'ensemble de qualités appelé cuivre est défini, c'est admettre que nous le retrouvons exactement pareil à lui-même sur tous les échantillons et en tout temps. Et ceci suppose que ces qualités sont soumises à une comparaison rigoureuse, c'est-à-dire à des mesures physiques. Ainsi le cuivre façonné en fil est essayé pour sa résistance à la rupture; l'essai se traduit par un nombre indicateur de sa ténacité. De même un autre nombre détermine sa conductibilité, un troisième son poids spécifique, etc. Ce sont là des caractères d'identité qui, réunis, précisent le signalement d'un échantillon de cuivre, et nous pourrions dire que le mot cuivre désigne quelque chose de défini si le signalement s'applique tout entier et sans la moindre variation à tous les échantillons de ce métal. — L'expérience ne donne pas ce résultat. Ainsi, des fragments de cuivre de provenances diverses n'ont pas du tout les mêmes conductibilités. On reconnaît, il est vrai, qu'elles sont d'autant plus voisines que la métallurgie a été plus soignée, et l'affinage industriel plus parfait, et l'on peut d'abord espérer qu'on

1. L'auteur essaie simplement de définir l'objet de la chimie et les moyens mis en œuvre pour l'atteindre. La division du sujet est la suivante : 1° l'espèce chimique, les espèces possibles; 2° la transformation chimique, les transformations possibles.

obtiendra ainsi des échantillons divers de qualités définies. Mais une autre difficulté se présente : c'est que chacun de ces échantillons est lui-même variable avec le temps. Ses propriétés élastiques, par exemple, dépendent non seulement des conditions actuelles où on l'étudie, mais aussi, et beaucoup, des conditions antérieures où il a passé. Si bien que l'observateur n'est jamais assuré de le ramener au moment d'une mesure dans tel état de comparaison qu'il aura choisi. C'est dire que la définition du cuivre est, en somme, assez précaire, et il en est de même pour un grand nombre de solides. — Seuls certains solides cristallisés paraissent bien invariables¹; on verra plus loin comment ils peuvent alors être définis avec certitude. Mais la notion d'espèce chimique va prendre tout de suite une précision plus grande par l'étude des liquides.

Un liquide se prête mieux aux mesures d'identité. D'abord il est homogène, c'est-à-dire semblable à lui-même dans toutes ses parties. De plus, si on lui impose l'hétérogénéité, soit par une solidification, soit par une vaporisation partielle, dès qu'on ramène le tout à la température initiale, il retrouve bientôt son homogénéité primitive et redevient exactement ce qu'il était d'abord. Mais les divers échantillons d'un liquide peuvent se comporter de façons diverses dans leur état d'hétérogénéité temporaire. Si l'on isole la fraction solidifiée ou la fraction vaporisée, et qu'on la ramène séparément à la température initiale, il arrive qu'elle est identique, par ses qualités, à la fraction non solidifiée ou non vaporisée; il arrive aussi qu'elle en diffère. Or, il est constant que les échantillons du liquide qui réalisent le premier cas² sont tous rigoureusement comparables entre eux. Ainsi nous trouvons dans l'épreuve du fractionnement le critérium de l'espèce définie. Quand tous les caractères mesurables résistent sans variation à cette épreuve, leur ensemble constitue le signalement bien déterminé d'un liquide pur.

Et maintenant, qu'arrive-t-il dans l'autre cas? Si le fractionnement divise le liquide en deux parties qui ne sont pas identiques entre elles, on peut fractionner à leur tour chacune de ces parties, et ainsi de suite en continuant; il est bien évident que cette opération pourra être poussée aussi loin qu'on le veut si l'on dispose

1. D'où l'importance de la cristallographie pour le chimiste.

2. Sous le contrôle de fractionnements variés et à des pressions diverses.

d'une quantité de matière suffisante et d'un temps assez long. L'expérience montre qu'on arrive toujours ainsi à faire apparaître deux ou plusieurs espèces définies, et que les divers échantillons du liquide primitif peuvent être reconstitués par le mélange à doses variables de ces matières pures qu'on en a extraites. — En résumé, il y a des liquides définis et tous ceux qui ne le sont pas peuvent être résolus en espèces définies.

On conçoit l'importance du résultat et celle de la méthode expérimentale qui le fournit. Cette méthode, au début de la Chimie organique, a été le seul guide qui a permis aux chercheurs de démêler l'extraordinaire complexité des espèces. Aujourd'hui encore elle est leur garantie la plus sûre; aussi voit-on dès l'abord, en entrant dans le laboratoire, toute une série de ces appareils de verre à colonnes ou à boules que la technique moderne a réalisés pour le fractionnement rapide et automatique des liquides.

La même épreuve s'applique à un gaz puisqu'on peut le liquéfier et le ramener par fractions à l'état gazeux¹. Enfin elle est applicable aux solides qu'on peut fondre ou dissoudre. Mais il faut faire ici des réserves. Si nous voulons de cette manière reconnaître une espèce solide définie, il faut nous assurer qu'après liquéfaction la solidification totale ramène bien la matière dans un état rigoureusement identique à l'état primitif. Or nous avons vu que ce n'est pas toujours possible. En fait, on n'est guère assuré de retrouver l'état initial que s'il est stable. Il est stable assez souvent quand il est cristallin. Aussi l'épreuve à laquelle on soumet les solides est-elle une cristallisation fractionnée. Cette méthode a rendu les plus grands services dans l'exploration d'un domaine compliqué de la chimie minérale, celui des terres ou oxydes rares².

On voit maintenant comment le chimiste peut discerner, isoler, et définir ses matériaux. Mis en présence d'un nombre illimité de

1. C'est de la sorte qu'on a isolé les gaz très rares qui accompagnent l'argon dans l'atmosphère.

2. On peut les extraire de la monazite du Brésil. C'est un phosphate complexe de thorium, lanthane, didyme, yttrium, etc. On sait que ces oxydes peuvent entrer dans la composition du squelette des manchons à incandescence. Le chimiste Auer, de Welsbach, qui est connu du public pour cette découverte, a justement fait une application remarquable de la méthode de fractionnement. Il a pu, par un grand nombre de cristallisations fractionnées, démontrer que le didyme n'est pas une espèce définie, mais qu'il est résoluble en neodyme dont les sels sont roses et en praséodyme dont les sels sont verts.

mélanges à propriétés variables; il en fait émerger un nombre limité d'espèces pures à propriétés fixes.

Et à présent nous sommes en état de répondre à cette question : à quel degré une espèce est-elle définie ? Elle n'est définie que pour des propriétés données et au degré de précision qui caractérise leur mesure. Si, pour une propriété déterminée, les procédés de mesure s'affinent, il peut arriver que la définition d'une espèce soit atteinte. C'est justement ce qui s'est produit pour la définition de l'azote. Par des mesures de densité particulièrement précises, Lord Rayleigh acquit la conviction que l'azote extrait de l'air était de cinq millièmes plus lourd que l'azote extrait des matières azotées. Et c'est ainsi, qu'avec Ramsay, il découvrit l'argon dans l'atmosphère. — Par suite, la définition d'une espèce chimique doit être considérée comme provisoire et sujette à révision. A plus forte raison peut-elle être révisée quand la physique découvre quelque propriété nouvelle de la matière. En créant des appareils sensibles à cette propriété, elle nous fournit comme un sens nouveau pour l'observation des phénomènes, elle accroît notre puissance de discernement, et nous voyons surgir des espèces inconnues. Il n'y a pas d'étude qui ait été plus féconde à ce point de vue que la spectroscopie. Mais nous avons un exemple récent qui n'est pas moins remarquable. — L'étude des radiations pénétrantes, commencées par Röntgen, a fait découvrir d'abord la radio-activité de l'uranium (Bequerel), ensuite la radio-activité plus grande du minéral d'uranium, la pechblende, puis, dans ce minéral, la radio-activité plus grande encore du baryum qu'on en sépare; enfin le fractionnement du chlorure de baryum radio-actif a fait apparaître une espèce inconnue, le chlorure de radium (Curie et M^{me} Curie).

Envisageons à présent tout l'ensemble des espèces définies. Il est essentiellement discontinu : d'un terme à l'autre les propriétés varient par différences brusques et jamais d'une façon continue. Mais cette discontinuité parmi les espèces apparaît d'une manière plus frappante encore quand on observe leurs métamorphoses. Et nous allons maintenant insister sur les relations que ces métamorphoses établissent entre elles. — Chauffons de l'oxygène pur dans un vase de verre clos, il conserve indéfiniment ses propriétés. De même chauffons du cuivre pur dans le vide, il demeure à l'état de cuivre. Au contraire, mettons le cuivre en présence de l'oxygène

dans un même vase et chauffons le système. Nous constatons qu'une partie au moins de l'oxygène disparaît et que les propriétés du cuivre s'évanouissent. En même temps une espèce nouvelle a pris naissance, l'oxyde noir de cuivre. Ainsi les espèces ne sont pas persistantes, elles peuvent apparaître ou disparaître. Et tel est le caractère de la transformation chimique, c'est un changement discontinu qui détruit complètement certains êtres et qui en fait naître de nouveaux. Voilà un fait de première importance : nous pouvons créer des espèces. Mais créer des espèces, c'est créer des ensembles nouveaux de propriétés. Serons-nous donc capables de façonner la matière à notre gré ? Une longue expérience a montré que nous le pouvons dans une certaine mesure. Et la tâche de la chimie est justement de reconnaître les limites de notre puissance et de les élargir. Ainsi nous avons d'abord à nous poser ce problème : quelles sont les espèces possibles, et quelle est leur dépendance ?

*
* *

La combustion du cuivre établit une relation entre le cuivre et l'oxygène d'une part, l'oxyde cuivrique d'autre part ; on la rappelle en disant que l'oxygène et le cuivre ont servi à *composer* l'oxyde cuivrique, ou bien que l'oxyde cuivrique est *composé* de cuivre et d'oxygène. On nomme aussi *composé* toute espèce qui peut se résoudre en deux ou plusieurs autres. Par exemple l'oxyde rouge de mercure est un composé, car l'action de la chaleur le résout en mercure et oxygène. Mais le mercure, le cuivre, l'oxygène ne sont pas des composés, car on n'a jamais pu les former avec d'autres espèces ni les résoudre en d'autres : on les appelle *corps simples* ou *éléments*. Il y a donc deux catégories d'espèces, les composés et les éléments. Tout composé peut être formé avec des éléments ou résolu en éléments. De plus l'expérience montre que, pour un composé donné, la désignation des éléments est unique, quels que soient les modes de formation ou de résolution. Au contraire, des éléments étant donnés, la liste de leurs composés est multiple. Enfin les composés sont très nombreux, les éléments sont en petit nombre. Dès lors on conçoit qu'il devient avantageux pour la représentation des espèces de les mettre toutes sous la dépendance des éléments.

Justement le langage écrit usité par les chimistes résume d'une façon adéquate et simple les lois de cette dépendance. Pour abrégé

nous allons l'accepter tel qu'il est et l'interpréter, certains qu'il est d'accord avec l'expérience acquise ¹. Et nous verrons comment la représentation des composés connus peut indiquer la voie pour la recherche des espèces possibles. — La notation chimique est fondée sur le compte rigoureux des masses qui entrent dans les combinaisons. Cette comptabilité perfectionnée, qui constitue l'analyse pondérale, montre que l'élément n'est pas tout à fait perdu dans le composé, il y laisse une trace ineffaçable qui est sa masse ². Aucune combinaison, aucune migration d'élément d'un composé à l'autre ne peut s'effectuer sans qu'il y ait déplacement de masse et que l'analyse le révèle. Mais l'élément, au cours de ses métamorphoses, conserve un autre signe de son individualité, son poids relatif.

Si, par exemple, on considère divers composés volatils pris sous un même volume de comparaison ³, et qu'on les analyse, on trouve qu'un élément donné y est toujours représenté par la même dose ou par ses multiples simples. Cette dose, qui peut désormais rester indivisée, est une constante caractéristique de l'élément, on l'appelle son poids atomique. Notons chaque poids atomique par un signe; dès lors le poids d'un composé volatil pris sous le volume de comparaison pourra être représenté simplement par la juxtaposition de ces signes. Et c'est ainsi que pour chaque composé nous pourrions écrire une formule simple qui en donne le dosage. Exemple : le gaz carbonique sous le volume de comparaison pèse 44 grammes. On dit que son poids moléculaire ⁴ est 44 grammes. Ces 44 grammes sont formés avec : 1° une dose de carbone (C = 12); 2° deux doses d'oxygène (O = 16). Sa formule s'écrira COO, ou, par abréviation, CO₂. Et tous les composés possibles (volatils) du carbone et de l'oxygène s'écrivent simplement avec les symboles C et O.

On pense bien que cette notation si commode n'est pas limitée aux composés volatils. Le poids moléculaire d'un composé volatil est relié par des lois invariables à d'autres caractères physiques dont la

1. La définition de ce langage, bien qu'elle soit familière au lecteur, a paru devoir figurer dans cet exposé; elle est d'ailleurs aussi courte que possible.

2. Loi de Lavoisier.

3. On choisit le volume de comparaison de telle manière que le poids atomique de l'hydrogène soit égal à l'unité de poids. Si cette unité est le gramme, ce volume est voisin de 22 l. 22, dans les conditions normales de température et de pression. Il est évident que la considération des masses atomiques est tout à fait inutile puisque nous n'avons à connaître que leurs rapports.

4. On devrait dire poids comparé. Certains auteurs disent poids normal.

mesure ne suppose pas la volatilité¹. De sorte que, par extension, on le détermine encore pour les composés fixes d'après ces caractères. Enfin il y a mieux : les formules fournies par les poids moléculaires expriment une foule de faits qu'elles ne tendaient pas d'abord à rappeler. Nous verrons qu'elles représentent avec le maximum de simplicité les migrations d'éléments et leurs substitutions possibles. Si bien qu'elles se trouvent imposées par l'étude des métamorphoses, et qu'elles deviennent indépendantes des mesures physiques. C'est pourquoi tout composé a un poids moléculaire, et tout élément un poids atomique².

*
* *

Mais avant de chercher une interprétation plus complète des formules nous pouvons dès à présent nous rendre compte de leur utilité dans la marche du connu à l'inconnu. — Les formules, par le seul fait de leurs indices numériques, permettent tout de suite d'établir une coordination entre les espèces qu'elles représentent. Or, toute coordination entre des faits connus appelle nécessairement des faits nouveaux. Prenons un exemple simple : les composés du chlore de l'oxygène et de l'hydrogène sont en petit nombre. Les principaux qui se présentent dans la pratique du laboratoire sont les suivants : ClOH , ClO_3H , ClO_4H . Nous ne pouvons pas lire ces trois formules sans y voir une lacune, et sans que cette question se pose impérieusement à notre esprit : l'espèce ClO_2H existe-t-elle ? Il se trouve qu'elle existe en effet, mais elle est plus difficile à obtenir et à conserver. On voit qu'une simple interpolation a suffi pour l'évoquer.

Des considérations analogues conviennent tout aussi bien à des cas plus compliqués. Et leur valeur s'est affirmée surtout dans la chimie du carbone qui est certainement le domaine le plus intéressant pour la systématique des espèces. Qu'on imagine les composés du carbone, de l'hydrogène, et de l'oxygène. Ils sont innombrables, mais l'étude de leurs propriétés permet de les réunir en groupes d'après leurs ressemblances. C'est ainsi qu'on a pu grouper un certain nombre de composés qu'on appelle alcools. Parmi ces alcools considérons les alcools primaires, et parmi ceux-ci restreignons

1. Par exemple, l'abaissement du point de congélation qu'il impose à un liquide en s'y dissolvant.

2. Rappelons que la notion de poids comparés (équivalents) a été clairement établie par Richter sur la simple donnée de la neutralisation des acides par les bases.

encore notre étude aux espèces voisines de l'alcool du vin. Leurs formules peuvent être rangées en série régulière : CH_4O , $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, etc. Supposons qu'on ait isolé les huit premiers et le dixième. Il y a aussitôt une probabilité très grande pour qu'on découvre l'alcool $\text{C}_9\text{H}_{20}\text{O}$, et on devra aussi rechercher si, au delà du dixième, il n'en existe pas d'autres. — Mais ce n'est là encore qu'une coordination linéaire. Chaque alcool primaire, par oxydation, fournit un aldéhyde, chaque aldéhyde un acide. Dès lors l'espèce possible n'est plus seulement encadrée dans sa série. Elle devient solidaire des séries voisines, et si la liste des acides connus se prolonge, celle des alcools possibles s'enrichit. Cette fois, voilà une coordination à deux facteurs, qu'on peut figurer par une table à double entrée, et qui, multipliant les lacunes, multiplie les prévisions.

Il est digne de remarque que ce système de classification a pu être appliqué aux éléments eux-mêmes par Mendeleeff. Il a rangé de la sorte leurs noms en séries régulières suivant une table à double entrée, et, en signalant des places vides, il a réussi avec un rare bonheur à évoquer des éléments nouveaux que les chimistes ont ensuite découverts et isolés¹. Comment donc a-t-il choisi les facteurs de coordination? L'un d'eux, qui correspond en quelque sorte au degré de complication des formules, est la grandeur du poids atomique; l'autre, qui correspond à la fonction chimique, est la *valence* de l'élément. C'est cette valence dont nous allons maintenant préciser le rôle dans l'enchaînement logique des espèces.

Considérons un élément quelconque et ses combinaisons avec l'hydrogène. Choisissons celle² dont la formule ne contient qu'une seule dose de l'élément considéré. L'indice de l'hydrogène dans cette formule est ce qu'on appelle la valence de l'élément pour l'hydrogène, ou, par abréviation, sa *valence*. Ainsi l'existence de HCl fixe la valence 1 du chlore, celle de H_2O fixe la valence 2 de l'oxygène, celle de AzH_3 la valence 3 de l'azote, et celle de CH_4 la valence 4 du carbone. — Il se trouve que ces nombres représentent pour les composés de chaque élément non seulement une formule, mais un type de formules possibles. En effet, il arrive que le chlore peut se substituer à l'hydrogène, et il le remplace toujours dose pour dose. De même il arrive qu'une dose d'oxygène remplace deux doses

1. Tels le gallium, le scandium, le germanium.

2. L'expérience montre qu'il n'y en a qu'une.

d'hydrogène, et qu'une dose d'azote en remplace trois. Soit alors le méthane CH_4 . Nous pouvons à partir de ce composé prévoir les suivants : CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , COH_2 , CO_2 , CAzH ; et aussi : (COHCl) , COCl_2 , CAzCl . Or on les connaît tous, sauf un !

*
* *

On voit déjà comment la valence devient un moyen de prévision. Mais pour lui donner toute sa puissance, il convient de faire appel à une hypothèse que nous avons jusqu'ici laissée dans l'ombre. Nous avons parlé de doses indivisibles et de poids atomiques, et nous n'avons rien dit des atomes. Nous l'avons fait à dessein. C'est que la notion d'atome n'est pas, comme celle du poids atomique, le résultat direct de l'expérience. On ne peut pas dire non plus qu'elle soit nécessairement contenue dans notre langage. Il se trouve seulement que nous pouvons l'y introduire et qu'elle rend notre expression plus aisée, et notre intuition plus facile. En d'autres termes, ce n'est qu'une hypothèse ; mais c'est la plus féconde des hypothèses, et nous lui devons certainement le développement si rapide de la chimie organique.

Quand nous écrivons une formule, celle de l'eau par exemple, nous juxtaposons forcément les signes pour la clarté de l'écriture. En sorte que l'hydrogène et l'oxygène subsistent dans le symbole, tandis que leurs propriétés sont abolies dans le composé. L'hypothèse atomique accepte cette contradiction et elle pousse la notion du discontinu jusqu'à ses extrêmes conséquences en expliquant la discontinuité des espèces par la discontinuité de la matière elle-même. Déjà le physicien s' imagine un gaz comme formé de particules extrêmement petites, toutes pareilles, isolées les unes des autres, et dont la masse est proportionnelle au poids moléculaire du gaz. Ce sont les individus gazeux ou molécules. Mais le chimiste veut voir subsister dans la molécule les éléments mêmes qui ont servi à la constituer. Il fait correspondre à chaque élément des particules extrêmement petites, toutes pareilles, dont la masse est proportionnelle au poids atomique de l'élément. Ce sont les individus chimiques ou *atomes*. Le poids moléculaire est formé simplement avec les poids atomiques. La molécule est formée simplement avec les atomes, *et les atomes y restent juxtaposés*.

Cette conception donne à notre langage écrit une extension

nouvelle : à présent les signes ne représentent plus seulement des doses relatives; *si nous le voulons*, ils représenteront des atomes. Dès lors que signifiera la valence? Elle indique d'abord les liaisons possibles entre un atome isolé et les seuls atomes d'hydrogène. Tout se passe comme si le chlore pouvait retenir à lui un atome d'hydrogène, l'oxygène deux, l'azote trois, et le carbone quatre. Mais nous pourrons bientôt construire avec les atomes toutes les molécules possibles. Il nous suffira de savoir combien de liens peuvent rattacher un atome donné à d'autres atomes *quelconques*, différents entre eux ou non. — La règle est simple : pour l'hydrogène un lien, pour l'oxygène deux (très rarement quatre), pour l'azote trois ou cinq, pour le carbone quatre¹. On voit par là que l'azote et le carbone se prêteront à un grand nombre de combinaisons. Mais ce qui explique, pour le carbone en particulier, le nombre presque illimité de constructions possibles, c'est cette hypothèse qu'un atome de carbone peut se souder (au moins par un lien) à un atome de même nom et qu'ils peuvent ainsi former entre eux des chaînes linéaires ou ramifiées, ouvertes ou fermées sur elles-mêmes, variées à l'infini. Or chaque atome de carbone peut en même temps retenir avec lui dans la chaîne son cortège d'atomes différents.

Il suffit d'ouvrir un traité de chimie, et surtout de chimie organique, pour voir que cette architecture d'atomes y est, en effet, représentée et qu'elle se trouve correspondre avec les espèces connues. On y voit comment de proche en proche par complication graduelle la correspondance s'établit entre la réalité et les symboles, et comment ce langage qui, primitivement, ne prétendait raconter que la composition pondérale des espèces, raconte maintenant et suggère leurs modes de création. — Ce n'est plus seulement un procédé d'écriture, c'est un guide pour la découverte, et une méthode pour la synthèse.

Quels sont les procédés particuliers de synthèse? Une technique spéciale l'apprendra, et d'ailleurs nous y reviendrons. En attendant, retenons la notion essentielle que la synthèse nous fournit. Notre classification change d'aspect : ce n'est plus simplement un ordre accepté sur les données que la nature ou le hasard de l'observation nous apporte. C'est un ordre créé par nous, un ordre déductif, comme une coordination idéale que nous réalisons ensuite nous-mêmes

1. Pour le soufre 2, 4 ou 6, pour le phosphore 3 ou 5, etc.

dans les faits. Et cela contribue encore à donner à la chimie son caractère propre ¹.

Ce n'est pas tout, créer des espèces, c'est aussi créer des propriétés. Nos méthodes nous permettent donc de faire varier par degrés d'une façon régulière et prévue les propriétés de la matière. Le sulfate de potassium n'est qu'un terme dans une série; en substituant au potassium un autre métal on obtient un autre sulfate plus ou moins différent du premier. De même l'alcool du vin n'est qu'un terme dans la série des alcools. C'est dire que nous pouvons façonner des alcools plus ou moins lourds, plus ou moins volatils. Nous pouvons également façonner presque à notre gré ² des couleurs et des parfums.

Mesurons le chemin parcouru. Nous avons défini une espèce chimique comme un ensemble de qualités. Puis, nous avons mis toutes les espèces sous la dépendance d'un petit nombre d'entre elles, les éléments. Enfin avec les éléments nous avons appris à construire suivant des règles fixes des figures qui sont comme la condition des espèces possibles et qui représentent d'avance leurs propriétés. Et il semble que la chimie se réduise maintenant à une sorte de géométrie des assemblages! Mais si les symboles ne sont qu'un résumé de l'expérience acquise et s'ils la racontent fidèlement, ils ne la racontent pas tout entière. Ils ne représentent qu'un aspect des choses. Et l'on aurait grand tort de penser que cette science des formes constitue toute la science.

Quand on vit dans le laboratoire, on acquiert bien vite cette notion qu'il y a un fait plus important que l'espèce chimique et qui la domine, c'est la réaction même qui la crée ou la détruit. Or si le langage exprime la possibilité de l'espèce, il n'exprime pas la possibilité de la réaction ³. Le débutant qui veut s'initier à la pratique des réactions se sent dès l'abord désarmé devant le caractère d'inévitable qu'elles présentent. La transformation chimique lui paraît s'accomplir sous des influences irrésistibles qui ne laissent aucune prise à son action. Laissons du phosphore sec exposé à l'air sous une cloche fermée. Le phosphore ne tarde pas à prendre feu et sa combustion

1. Lire la Préface de la *Chimie organique fondée sur la synthèse*, par Berthelot.

2. Nous élargissons notre choix en multipliant la variété dans le discontinu.

3. D'où le défaut des traités qui abusent des formules, et l'erreur des débutants qui attribuent à ces formules (trop commodes une importance exagérée.

produit les flocons blancs d'anhydride phosphorique. Mettons l'anhydride phosphorique au contact de l'eau, il se dissout avec élévation de température. Pour achever la dissolution, faisons bouillir. Nous avons à présent une solution d'acide phosphorique. Filtrons cette liqueur, et versons-y la liqueur (filtrée aussi) qui résulte de la dissolution de la chaux dans l'eau. Nous voyons apparaître un précipité de phosphate de calcium qui se rassemble au fond du vase. Toutes ces transformations se sont succédé, pour ainsi dire, d'elles-mêmes. Nous n'avons fait que choisir les réactifs et les mettre en présence, mais nous n'avons pas pu les maîtriser. De plus le retour spontané de l'un des états au précédent paraît impossible. Et maintenant le phosphate de calcium est une substance à peu près inerte que nous pourrions très malaisément faire entrer en réaction et qui est peu différente du phosphate de calcium naturel.

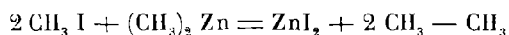
Essayons de résumer l'impression que nous laisse cette expérience : à mesure qu'elle progresse nous voyons diminuer le nombre des réactions spontanées qui demeurent possibles. Ainsi il est évident qu'il y a plus de promesses de réactions dans le système eau, anhydride phosphorique, chaux, que dans le système eau de chaux et acide phosphorique ¹. Il y a plus de promesses encore dans le système eau, oxygène, phosphore et chaux. Ces systèmes qui ont même composition élémentaire peuvent donc être classés suivant une sorte de hiérarchie. Nous dirons que celui qui contient le plus de promesses, qui recèle le plus grand nombre de réactions possibles est au potentiel le plus élevé. Et nous énoncerons la proposition suivante qui n'est pas une loi, mais simplement la définition du mot que nous avons choisi : *Étant donné un système chimique, toute réaction spontanée de ce système abaisse son potentiel.*

Nous justifierons plus loin le mot de potentiel, et alors seulement nous établirons une loi nouvelle. Pour le moment nous n'avons fait que fixer une notion. Montrons-en l'utilité. Tout d'abord, si nous voulons enrichir notre étude du plus grand nombre possible de faits, nous devons essayer de suivre l'évolution du système à partir du potentiel le plus élevé. Dans l'exemple précédent avons-nous réalisé cette condition? Évidemment non, car l'hydrogène et l'oxygène tendent spontanément à former de l'eau, l'oxygène et le calcium à for-

1. En effet le système 1 contient en puissance toutes les transformations du système 2, plus une transformation au moins qui conduit de 1 à 2. Bien entendu on tient compte de ce fait que le retour spontané de 2 à 1 est impossible.

mer de la chaux. Nous avons donc intérêt à partir de l'ensemble formé par l'hydrogène, l'oxygène, le phosphore et le calcium isolés. Il se trouve que ce sont des éléments. Ce n'est pas là une rencontre fortuite. On peut même énoncer une règle assez générale en disant : à la température et à la pression où nous observons d'ordinaire, un système qui ne contient ni carbone ni azote est à un potentiel moins élevé que l'ensemble de ses éléments isolés. Cette remarque explique la simplicité relative des espèces minérales. En effet, comme il semble le plus souvent qu'en se compliquant elles se dégradent, on conçoit que leur complication trouve bientôt un terme. — En chimie organique il n'en est pas ainsi. Si nous assistons à l'évolution spontanée d'un système qui ne contient pas d'autres éléments que le carbone, l'hydrogène, l'oxygène et l'azote, nous constatons assez généralement qu'en se dégradant il se simplifie. D'où une opposition apparente entre les deux domaines de la chimie, opposition qui a longtemps donné le change aux chercheurs. Il suffit justement, pour la voir disparaître, de faire entrer en jeu, avec les quatre éléments organiques, des éléments minéraux convenablement choisis; et tel est le secret des principales synthèses dans la chimie du carbone.

Ainsi on fait un usage constant du chlore du brome ou de l'iode pour les substituer à l'hydrogène dans les substances hydrocarbonées. D'autre part on cherche par tous les moyens à introduire des éléments métaux dans des molécules organiques. Ensuite on oppose les composés du premier genre à ceux du second. Par exemple le méthane iodé CH_3I est opposé au zinc-méthyle $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$. Aussitôt il se forme de l'iodure de zinc et un nouveau carbure d'hydrogène apparaît :



Mais à son tour l'éthane peut être changé en éthane iodé et subir la même action. On passe de la sorte au propane $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3$, et ainsi de suite en continuant. Récemment on a trouvé dans les composés organomagnésiens mixtes un puissant instrument de synthèse ¹.

*
**

On voit donc comment le chimiste peut choisir son point de départ pour ouvrir à des réactions nouvelles le plus grand nombre

1. Grignard. — Voir les traités spéciaux.

de chemins possible. Mais ce n'est là qu'une direction générale donnée à son étude. Encore faut-il qu'il sache exploiter la voie qu'il aura choisie et la rendre féconde. — Reprenons l'ensemble phosphore-oxygène. Comparons-le à l'anhydride phosphorique. Du premier système au second le potentiel s'est abaissé. C'est dire que le premier contient plus de promesses de réactions que le second. Or nous n'avons observé qu'une réaction unique. Une question nouvelle s'impose maintenant : avons-nous épuisé toutes ces promesses? L'observation attentive nous montrera qu'il n'en est rien. En effet, dans un courant lent d'air sec le phosphore sec peut s'oxyder sans brûler. Et alors le produit de l'oxydation n'est pas uniquement de l'anhydride phosphorique : on parvient à y discerner (par sublimation lente) une espèce chimique nouvelle qui est l'anhydride phosphoreux. Or l'anhydride phosphoreux est susceptible de s'oxyder à son tour plus ou moins rapidement pour donner l'anhydride phosphorique. Ainsi l'anhydride phosphoreux et l'oxygène constituent encore, au-dessus de l'anhydride phosphorique, un système dont le potentiel est plus élevé. Et, par suite, l'ensemble eau, anhydride phosphoreux, oxygène, sera certainement plus riche en métamorphoses que l'ensemble anhydride phosphorique et eau. C'est bien ce que l'expérience vérifie. Car l'anhydride phosphoreux dissous dans l'eau donne l'acide phosphoreux qui se prête à une foule de réactions. Citons-en une particulièrement intéressante : à l'ébullition il se dédouble en donnant de l'acide phosphorique et du phosphure d'hydrogène.

Ce qui précède nous fournit un enseignement : nous ne devons dégrader un système chimique qu'avec les plus grandes précautions. En méconnaissant l'acide phosphoreux on se fût privé non pas d'une observation, mais d'un grand nombre d'observations nouvelles. Or il se trouve que, par sa mobilité, l'acide phosphoreux était de toutes les formes diverses du système initial l'une des plus propres à nous échapper. — Nous aurions pu citer bien des exemples analogues. Ainsi l'alcool du bois en s'oxydant fournit de l'acide formique. Et il est possible de reconnaître au cours de cette oxydation un stade intermédiaire qui est l'ensemble (oxygène)-(aldéhyde formique). L'aldéhyde formique est d'une extraordinaire mobilité pour les métamorphoses. Aussi, dès qu'on l'a isolé, devient-il une source féconde de découvertes. Mais à cause de cette mobilité même il est extrêmement difficile à saisir. — Nous avons fait un progrès. Nous

savons que parmi les formes diverses d'un système chimique la plus élevée en potentiel est la plus riche en promesses. Nous apprenons maintenant que parmi ces formes il en est de plus promptes aux réalisations. Ce sont justement celles-la que nous avons intérêt à retenir. Mais, étant les plus déliées et les plus mobiles, elles sont aussi les plus fragiles et les plus fuyantes.

L'acide hypochloreux, l'eau oxygénée, l'acide azoteux peuvent être cités comme des types accomplis de ces formes mobiles. Aussi deviennent-ils entre des mains exercées des réactifs de choix. Mais combien de formes analogues, plus déliées encore, doivent passer inaperçues qui deviendraient, si nous pouvions les saisir, de précieux agents de réaction. Le chimiste averti cherche partout leur trace et parfois il la trouve. Nous pouvons décrire une expérience tout à fait caractéristique à cet égard. L'hydrate ferreux humide exposé à l'oxygène s'oxyde et devient de l'hydrate ferrique. L'arsénite de sodium en présence de l'oxygène reste inaltéré. Qu'on mette à présent l'hydrate ferreux au sein d'une solution d'arsénite de sodium et qu'on agite à l'air. Il fournit le même hydrate ferrique. Mais en même temps une partie de l'arsénite de sodium s'est oxydée à son tour et changée en arséniate de sodium. Que s'est-il donc passé? C'est qu'entre l'hydrate ferreux et l'hydrate ferrique qui est le produit final de son oxydation, une forme intermédiaire peroxydée s'est produite ¹, forme extrêmement fragile, mais qui n'est pas si fuyante qu'elle n'ait laissé son empreinte en fixant sur l'arsénite une partie de son oxygène ². — Ainsi le chimiste arrive à mettre en jeu des composés qu'il ne voit pas, et on peut dire qu'ils sont d'autant plus actifs qu'ils sont plus insaisissables.

Nous allons voir qu'on peut les utiliser mieux encore. L'oxydation de l'arsénite de sodium étant liée à celle de l'hydrate ferreux s'arrête (quel que soit l'excès d'arsénite), dès que tout l'hydrate ferreux est transformé. On peut imaginer un mécanisme de réaction plus parfait encore qui régénère incessamment la forme mobile. — Soit une solution d'hydroquinone pure dans l'eau pure; agitée dans l'oxygène, elle ne s'altère presque pas. Or, il suffit qu'on y ajoute une quantité infime d'acétate de manganèse pour qu'elle s'oxyde aussitôt, et cette fois l'oxydation se poursuit indéfiniment sans

1. Dans certains cas, on a isolé cette forme intermédiaire et reconnu le peroxyde (voir par exemple le cas du carbonate de cerium).

2. Exactement la moitié de l'oxygène retenu d'abord (si l'arsénite est en excès).

addition nouvelle d'acétate, si grande que soit la masse d'hydroquinone. Nul doute que l'acétate de manganèse, comme l'hydrate ferreux, ait formé un peroxyde. Mais la destruction de ce composé au contact de l'hydroquinone est aussi complète qu'elle est rapide; l'oxygène retenu un instant par le sel métallique est intégralement fixé par lui sur l'hydroquinone, et le sel, libre à nouveau, est aussitôt prêt à en reprendre une dose nouvelle. Si bien que la forme mobile, sans cesse détruite et sans cesse régénérée, continue indéfiniment son œuvre oxydante.

Ici la forme mobile acquiert une importance de premier ordre : elle communique sa mobilité. L'oxygène et l'hydroquinone tendaient spontanément à réagir, mais leur réaction était lente et comme entravée. L'acétate de manganèse la délie ¹, pratiquement il la rend possible. De la même manière on voit le platine éveiller à son contact l'activité endormie du mélange d'oxygène et de gaz sulfureux. Enfin un des accélérateurs les plus actifs qu'on ait trouvés est certainement le nickel réduit, qui permet de réaliser en chimie organique un nombre considérable d'actions hydrogénantes². — Ainsi le catalyseur agrandit pour nous le champ des transformations spontanées puisqu'il nous les révèle. Mais, de plus, il ouvre un nouveau crédit à notre action. En effet, si nous ne sommes pas encore capables de rendre possible à notre gré telle réaction que nous aurons choisie, du moins nous pouvons espérer de régler à notre convenance la vitesse des transformations permises. Qu'on nous laisse pour chacune d'elles trouver le catalyseur qui peut l'accélérer ou la ralentir³, et nous commanderons l'évolution d'un système quelconque. — Justement la matière vivante réalise pour nous des catalyseurs modèles qui sont les diastases. Ainsi nous voyons que le sucre peut se changer, selon la diastase qui en décide, soit en gaz carbonique et alcool, soit en acide lactique. C'est dire que nous pourrions intervenir sans le moindre effort dans la destinée d'un système chimique, et de tels exemples nous avertissent de la puissance qui nous est promise.

1. C'est là un fait de catalyse. On appelle catalyseur une substance qui, introduite en quantité finie dans un système chimique, détermine, sans s'altérer, la transformation du système, si grande que soit sa masse.

2. Sabatier et Senderens. Voir les traités spéciaux.

3. Il y a en effet des catalyseurs qui ralentissent les réactions. Exemple : la glycérine dans l'oxydation du sulfite de sodium.

Jusqu'à présent nous n'avons fait qu'assister, en la dirigeant, à l'évolution spontanée d'un système chimique. Mais, si nous supposons le système complètement isolé du monde extérieur, son évolution forcément s'arrête, car il finit par trouver un état plus stable que tous les autres, un état de sommeil profond dont aucun catalyseur ne le réveille plus. Rétablissons-le au contraire dans le milieu d'où nous l'avions séparé, l'expérience nous apprend qu'il peut tôt ou tard revenir à l'un de ses états antérieurs pour évoluer à nouveau. Comment peut se faire ce retour à l'activité primitive? Disons-le tout de suite, il y a des cas où ce retour est facile, et ce sont évidemment ceux-là que nous devons étudier tout d'abord pour y exercer nos moyens d'action.

Dans un vase clos maintenu à température constante et plein de gaz ammoniac, démasquons du chlorure d'argent. Aussitôt une réaction commence et du gaz est absorbé par le solide, qu'il transforme en une espèce nouvelle, le chlorure d'argent ammoniacal. Mais, si grande que soit la quantité du chlorure d'argent, l'ammoniac ne disparaît pas entièrement. En effet sa pression, après s'être d'abord abaissée, finit par atteindre une limite au-dessous de laquelle elle ne descend plus. — Au contraire, imaginons qu'à la même température, dans un vase clos vide de gaz ammoniac, on démasque du chlorure d'argent ammoniacal. Il perd aussitôt du gaz ammoniac et se transforme en chlorure d'argent; mais si l'espace offert au gaz est assez restreint, son dégagement s'arrête, et la pression, qui s'est d'abord accrue, atteint bientôt une limite qu'elle ne dépasse plus. — Enfin il se trouve que dans les deux expériences la pression limite du gaz ammoniac est la même.

Comment interpréter ces observations? A la même température nous pouvons à notre gré déchaîner l'une ou l'autre de ces réactions inverses. Mais nous devons supposer qu'à peine en marche elle appelle la réaction opposée, et celle-ci s'accélère à mesure que l'autre progresse, si bien qu'il arrive un temps où elles transforment simultanément des masses équivalentes. A ce moment-là elles se tiennent rigoureusement en échec. Le système paraît immobile, et la pression (dans ce cas particulier) caractérise son état d'équilibre. — Voilà un fait nouveau : distinguer ici une réaction spontanée serait tout à fait illusoire puisque, à un moment quelconque, nous voyons deux transformations inverses se produire d'elles-mêmes et simultanément. Il faut donc élever notre point de vue, et considérer

dans son ensemble la modification du système total. Mais, de plus, nous allons voir qu'il nous est possible de déterminer nous-mêmes ces modifications. En effet, enfermons le système dans un vase cylindrique entouré de glace à 0° et clos par un piston mobile, et supposons l'équilibre établi¹. Abaissons le piston : du gaz ammoniac est absorbé. Élevons-le : du gaz ammoniac se dégage. Et si nous opérons assez lentement, nous sommes à chaque instant maîtres de revenir en arrière en ramenant le système par tous les états qu'il vient de traverser².

Précisons davantage, et prenons la mesure de notre action. L'expérience montre qu'en abaissant le piston pour faire entrer en combinaison une certaine dose d'ammoniac il faut effectuer un travail déterminé. En même temps un certain poids de glace fond autour du corps de pompe. Cette modification ne s'est faite que par contrainte, mais la modification inverse est spontanée et nous allons y trouver la récompense de notre effort. Imaginons que, par un artifice quelconque, un regel se produise autour du vase et qu'il regagne ainsi les calories perdues ; alors, spontanément, la même dose d'ammoniac se dégage et le piston (en soulevant un poids si l'on veut) restitue le travail qu'on avait effectué. Ainsi, dans ce cas particulier de la transformation réversible, nous savons à quoi correspond la promesse d'une modification chimique spontanée, elle correspond exactement au travail que nous avons fourni. Et, en même temps que la promesse chimique se réalise, l'énergie dépensée devient utilisable à nouveau.

Notre système chimique en état d'équilibre nous apparaît maintenant sous un double aspect : les promesses de métamorphoses y sont liées aux promesses de travail. C'est-à-dire que nous pouvons le considérer à notre gré soit comme un accumulateur de réactions, soit comme un accumulateur d'énergie. Considérons le second point de vue. Nous savons que d'autres systèmes (exemple, un liquide et sa vapeur) enfermés dans le même vase à la place du premier pourraient simuler les mêmes effets. Nous pouvons donc oublier volontairement ce que nous avons mis dans le corps de pompe, étudier seulement les réactions extérieures de ce système anonyme sur le

1. La pression d'équilibre serait de 12 mm. de mercure, ce qui compliquerait un peu le dispositif de l'expérience. Mais cela n'importe pas à notre démonstration. De même nous pourrions négliger ici l'existence du second chlorure d'argent ammoniacal.

2. En pareil cas, on dit que la modification est faite par voie réversible.

milieu qui l'entoure, et en chercher les lois. Dès lors la discontinuité qui distinguait le phénomène chimique s'efface de plus en plus devant le caractère continu de la modification totale. Et celle-ci devient justiciable du physicien qui l'insère dans ses mécanismes. — On conçoit que cette étude puisse s'étendre, et qu'on arrive à rattacher la possibilité d'un changement d'état chimique aux conditions les plus générales des transformations de l'énergie.

Ici nous risquons d'empiéter sur le domaine de la thermodynamique. Mais il nous faut bien indiquer les enseignements que le chimiste en tire. — Dans l'exemple précédent nous avons porté toute notre attention sur le travail mécanique utilisable dans la modification réversible. Ce n'était pas sans raison. En effet l'analyse la plus générale montre que cette quantité prend une importance décisive dans l'évolution spontanée d'un système quelconque. Considérons un système chimique dans un état a_1 , puis dans un état a_2 . Supposons que le passage du premier état au second s'effectue *spontanément* par voie réversible isotherme. Nous ne pouvons pas dire à l'avance si le système absorbera de la chaleur ou s'il en dégagera. Mais ce qui est certain c'est que, dans tous les cas, on pourra lui faire produire un travail. Et, de plus, le maximum de travail qu'il pourra fournir pendant la transformation est une quantité définie qui ne dépend que de l'état a_1 , et de l'état a_2 , et nullement du chemin (réversible isotherme) qui assure le passage. Par suite, *la distance des deux états a_1 , et a_2 se trouve estimée sans ambiguïté en valeur énergétique*. On peut donc caractériser chaque état par un niveau tel que l'abaissement de ce niveau soit justement proportionnel à la dose d'énergie mécaniquement utilisable qu'on peut attendre de la transformation. — Et maintenant, faisons un pas de plus. Considérons les états a_1 et a_2 et les niveaux N_1 et N_2 correspondants. Et supposons qu'on ait oublié tous les chemins réversibles qui mènent de a_1 à a_2 . La notion des niveaux N_1 et N_2 n'en subsiste pas moins. L'énergie utilisable $N_1 - N_2$, *bien qu'elle ne nous soit plus accessible*, conserve encore un sens. Et nous pouvons énoncer cette loi générale : *Toute transformation spontanée d'un système quelconque abaisse son niveau énergétique*. Mais nous savons qu'elle abaisse en même temps ce que nous avons appelé son potentiel. Nous pouvons donc à présent, grâce à l'étude du réversible, préciser la définition du potentiel chimique, en donner la mesure, et dire que, dans tous

les cas, les promesses de réactions spontanées peuvent être évaluées en énergie.

*
* *

Ceci nous fait comprendre que, pour remonter l'échelle des potentiels et pour accumuler les promesses de réactions, nous devons produire un effort. Mais dans quel sens devons-nous l'exercer ? D'après ce qui précède on voit bien que pour agir de notre mieux sur un système chimique il faudra le saisir dans un état d'équilibre réversible. Alors nous pourrons peser sur ses transformations et sa destinée sera, pour ainsi dire, dans notre main. C'est ce que l'expérience vérifie et elle conduit à une loi très générale que nous pourrons prendre pour règle de notre intervention : quand un système quelconque est en équilibre, toute action que nous pouvons exercer sur les conditions de cet équilibre fait réagir le système de telle sorte qu'il tend à contrarier notre effort ¹.

Voyons l'exemple cité plus haut. La combinaison du gaz ammoniac avec le chlorure d'argent est exothermique. C'est-à-dire qu'elle dégage de la chaleur. La décomposition du chlorure d'argent ammoniacal est endothermique, c'est-à-dire qu'elle absorbe de la chaleur et tend à abaisser la température. Voulons-nous faire progresser la réaction exothermique, nous n'avons qu'à refroidir le système. Voulons-nous qu'elle rétrograde, nous n'avons qu'à l'échauffer. On voit ici très exactement quelle peut être l'importance de la donnée thermo-chimique et dans quels cas elle peut servir de guide au chercheur.

Imaginons maintenant que de proche en proche, abaissant la température, on arrive à rendre presque nulle la pression d'équilibre du gaz ammoniac au-dessus du chlorure d'argent ammoniacal, on aura l'illusion que dans ces conditions nouvelles sa formation seule est possible, tandis que sa décomposition ne l'est plus. Et si l'on suppose un expérimentateur non prévenu, et contraint par les circonstances à observer à cette température très basse, il ne soupçonnera pas l'équilibre réversible et il ignorera le moyen de régénérer l'ammoniaque libre et le chlorure d'argent. — C'est là encore un avertissement. La température de nos laboratoires est en effet

1. On reconnaît la loi de modération commune à la plupart des phénomènes réversibles qui mettent en jeu de l'énergie. En chimie elle a été énoncée pour la première fois d'une façon claire par M. Le Châtelier.

pour un grand nombre de systèmes chimiques très inférieure à celle où les caractères de réversibilité nous deviennent sensibles. Aussi est-ce souvent à la chaleur des foyers que le chimiste travaille pour raviver les affinités et pour préparer les réactifs dont il attend aux basses températures les plus puissants effets.

Mais le phénomène réversible nous fournit d'autres enseignements. — Dans l'expérience qui nous sert de type nous avons vu qu'on pouvait à volonté faire évoluer le système chimique en agissant sur la pression du gaz ammoniac. Pourtant, dans le laboratoire, nous ne voyons guère les chimistes user de ce procédé. Ils opèrent presque toujours à la pression atmosphérique. Au fait, c'est que la pression n'est qu'un moyen particulier pour agir sur un facteur d'importance plus générale, — la concentration des réactifs. Notre expérience à peine modifiée va mettre ce facteur en évidence. Prenons un excès d'iodure d'argent¹ et agitions-le avec de l'ammoniaque étendue. Une partie de l'iodure d'argent qui est jaune se transforme en iodure d'argent ammoniacal blanc, et la transformation s'arrête quand la concentration du liquide en ammoniaque s'est abaissée jusqu'à une valeur fixe. L'équilibre étant de la sorte établi, ajoutons un peu d'ammoniaque, aussitôt la formation de l'iodure blanc progresse; au contraire, diluons la liqueur avec de l'eau, c'est la régénération de l'iodure jaune qui s'accomplit.

Ainsi en versant simplement dans le verre à expérience quelques gouttes de l'un des constituants qui participent à l'équilibre, on peut rehausser le potentiel du système tout comme si l'on effectuait un travail. Bien mieux, on conçoit qu'il est possible de calculer l'accroissement d'énergie utilisable pour une dose connue du constituant ajouté, et qu'on puisse ainsi attribuer à chaque réactif un coefficient qui mesure son importance énergétique dans le système. Et nous voyons se dessiner toute une science nouvelle où le compte détaillé de l'énergie se distribuerait sur tous les individus chimiques qui en sont le support, une sorte d'analyse plus parfaite capable de déterminer non seulement l'espèce et la figure des molécules, mais les aptitudes qu'elles présentent à chaque instant dans le milieu qui les entoure. Le discontinu retrouve alors son rôle, et la chimie qui semblait se fondre dans la physique reprend son véritable caractère.

1. Il se comporte à sec, en présence de gaz ammoniac, exactement comme le chlorure.

*
* *

Cette science est à peine commencée. On en trouvera une ébauche dans l'étude des dissolutions et surtout dans celle des dissolutions aqueuses. L'eau est, par excellence, le dissolvant des électrolytes. Or on verra comment les forces électromotrices permettent d'agir par voie réversible sur la concentration de ces réactifs, et l'on reconnaîtra dans l'élément de pile un instrument de choix pour l'analyse énergétique. La pile est comme un mécanisme chimique démontable où se localisent les gains et les pertes d'énergie. Ici du zinc se dissout, là du cuivre se dépose (fonctionnement de la pile de Daniell). L'énergie utilisable du système total a décréu. Mais un examen attentif montre que cette diminution n'est qu'une résultante. Si le niveau énergétique du zinc s'abaisse, celui du cuivre s'élève. Aussi quand le chimiste, sans plus de précautions, déplace du cuivre par le zinc au sein d'une solution de sulfate de cuivre, le phénomène qu'il observe lui apparaît sous un nouvel aspect. Ce n'est plus une transformation qu'il a sous les yeux, mais bien deux transformations solidaires, liées de telle sorte qu'il peut attribuer exactement à chacune d'elles la part d'énergie qu'elle met en jeu.

Le cas privilégié de la pile est assez particulier. Mais nous atteignons par là une notion qui peut devenir très générale et très féconde. En regardant de près nous trouverons mainte réaction où l'on pourra discerner ainsi deux transformations solidaires. Et il arrivera souvent, comme dans la pile de Daniell, que l'une d'elles sera la compensation énergétique de l'autre. Telle apparaît, si l'on veut, la réduction de l'oxyde de cuivre par le charbon; tandis que le carbone se dégrade en passant à l'état de gaz carbonique, le cuivre se relève en reprenant son état d'élément libre. — Mais nous pouvons trouver des exemples plus nets et d'une indication plus précieuse. Mettons de la limaille de cuivre au contact d'une solution aqueuse étendue d'acide sulfurique, et saturons la liqueur d'oxygène dissous. Un peu de cuivre passe à l'état de sulfate de cuivre, mais en même temps un peu d'eau (ou des éléments de l'eau) passe à l'état d'eau oxygénée¹. Cette eau oxygénée évolue d'elle-même vers l'ensemble eau et oxygène libre: c'est la preuve certaine que le potentiel s'est élevé pour une partie du système pendant qu'il s'abaissait pour

1. Expérience de Traube.

l'autre. Ainsi cette modification totale, *qui est spontanée*, relève un potentiel. Remarquons bien qu'elle n'est pas réversible. Nous pouvons donc nous affranchir des conditions du réversible et rehausser les potentiels dans des circonstances toutes différentes.

On conçoit aisément tout l'intérêt que peut avoir le chimiste à préciser ces circonstances par de multiples observations. Dans l'exemple qui nous occupe, les deux réactions solidaires (formation de sulfate de cuivre et apparition d'eau oxygénée) semblent tout à fait distinctes, tellement distinctes que nous n'apercevons pas tout d'abord la chaîne qui les relie. Mais il nous suffira de rappeler un fait cité plus haut pour la mettre en évidence. Nous avons expliqué déjà l'oxydation connexe de l'hydrate ferreux et de l'arsénite de sodium par l'apparition transitoire d'une forme mobile. Il est probable qu'ici encore une forme mobile fournit le lien fragile et nécessaire. Il se peut que le cuivre avec l'oxygène et l'eau se change en un composé peroxydé que l'acide sulfurique transforme aussitôt en sulfate de cuivre et eau oxygénée. — Quoi qu'il en soit, on voit qu'il n'est pas téméraire d'espérer que, par une connaissance plus profonde des formes mobiles, nous pourrions établir de la même manière entre des réactions diverses (réversibles ou non) des connexions nouvelles et insoupçonnées. Alors nous connaissons mieux les ressources infiniment variées de l'énergie chimique, et nous saurons mieux en faire usage.

Il semble que la chimie soit à présent complètement libérée de la physique, et devenue tout à fait autonome. — Si le chimiste trouvait quelques raisons de s'enorgueillir de cette indépendance reconquise, c'est qu'il connaîtrait bien mal l'histoire des sciences et la loi de solidarité qui les relie. Toute science serait stérile qui prétendrait se suffire à elle-même et ignorer les autres. Justement la chimie des transformations liées risquerait d'être bien incomplète si elle ne cherchait des leçons dans la matière vivante. Parmi les innombrables réactions inverses dont le balancement incessant contribue au phénomène de la vie, il y en a de réversibles. Leur alternance peut s'expliquer par des changements de concentration¹. Mais il y en a aussi d'irréversibles. Leur explication sera forcément d'une autre sorte; et, si l'on met à part la réaction chlorophyllienne (qui prend sa source d'énergie dans le rayonnement solaire), il faut bien sup-

1. Dus, par exemple, à l'afflux des aliments ou à la dissipation des déchets.

poser que toute réaction qui élève un potentiel est sous la dépendance d'une autre réaction productrice d'énergie utilisable. Cette dépendance il faut la découvrir, et ceci nous mène tout droit à l'étude de la biologie.

* * *

Maintenant nous pouvons conclure, car nous avons achevé de placer la chimie dans son cadre. — Le fait fondamental d'où nous sommes partis, c'est l'espèce chimique. Trouver la condition des espèces chimiques et les lois de leurs métamorphoses, tel est l'objet qui impose à cette science son caractère propre et ses méthodes distinctes. Actuellement elle essaie d'expliquer les espèces par des assemblages d'atomes et les métamorphoses par des transformations d'énergie. Est-ce une conception définitive? Nul ne le croira. Mais la question est bien prématurée puisque nous ne savons même pas relier la première explication à la seconde et rapporter l'énergie aux atomes. La chimie peut donc être envisagée telle qu'elle est, dans la forme où elle évolue. Il paraît bien qu'un long avenir lui est encore promis, et qu'un développement fécond lui est assuré, — surtout si, trouvant dans la physique un instrument et un guide, elle cherche dans la biologie son application et son modèle.

L'ŒUVRE DE BERTHELOT

ET LES THÉORIES CHIMIQUES

L'œuvre de Berthelot est immense. Aussi ce serait une tâche vaine que de vouloir la résumer ici. J'essaierai seulement d'en donner la physionomie et de la situer aussi exactement que possible dans le mouvement scientifique de son temps. Mais ce ne sera pas sans avoir dit quelle impression de vie intense laisse la lecture des innombrables mémoires où l'on peut suivre l'admirable chercheur dans son travail de découverte. Sous la description impersonnelle des faits on sent l'originalité puissante de l'esprit qui les perçoit, les classe, les assimile, en fait de vivantes idées. Pas une observation qui reste isolée ou stérile; toutes viennent prendre leur place dans la lumière des hypothèses où elles se relient et se fécondent. Et l'on sent que ces hypothèses elles-mêmes ont des prolongements inconscients ou inexprimés qui les rejoignent entre elles, et que de cette coordination incessante naît la puissance de vision qui fait le génie de l'expérimentateur. Malheureusement une vue aussi personnelle et aussi profonde des phénomènes est un peu comme la fiction d'un poète; le langage en l'exprimant la déforme et l'amointrit. Aussi serait-il tout à fait injuste de juger un tel savant sur le seul aperçu de ses théories qui, vivantes et fécondes tant qu'il les anime, peuvent devenir un outillage inerte en d'autres mains que les siennes. Pour le comprendre vraiment, il faudrait revivre son œuvre avec lui.

Dans son premier mémoire (présenté à l'Académie des Sciences le 18 août 1851) Berthelot laisse paraître la préoccupation qui va orienter ses travaux. Un fait, cité par quelques observateurs, l'a frappé; c'est qu'en chauffant au rouge les vapeurs d'alcool pour les condenser ensuite, on trouve parmi les produits de la distillation un peu de naphthaline. Or, l'alcool est un produit organique simple. La naphthaline est un carbure d'hydrogène d'équivalent élevé. Voilà donc une réaction de laboratoire où l'on voit la matière organique

se compliquer. Berthelot reprend cette réaction, l'étudie de près, et, avec la naphthaline trouve de la benzine et du phénol. Puis, il soumet l'acide acétique au même traitement que l'alcool, et dans les produits de la réaction il réussit encore à déceler les mêmes substances. Mais cette fois le point de départ donne au résultat une importance particulière. C'est qu'on sait déjà (par les travaux de Kolbe et de Melsens) préparer l'acide acétique de toutes pièces avec les éléments. Par suite, dit-il, « la reproduction théorique de la naphthaline, de la benzine, et probablement de l'acide phénique en partant des corps simples qui les constituent, doit être regardée comme un fait accompli ».

Voilà donc exprimée une hypothèse hardie qui lui marque le but et décide son effort vers les travaux de synthèse. En quoi cet effort était-il intéressant? Pour le comprendre il faut nous reporter à l'époque où il était tenté et faire une digression, qu'on ne jugera pas inutile, dans l'histoire de la chimie organique.

*
* *

Qu'on se représente l'infinie variété des matériaux que la nature organisée fournit à la chimie, et l'on comprendra que la première tâche des savants ait été de les discerner et de les classer. Le naturaliste peut identifier les animaux et les plantes par leur forme. Mais les êtres chimiques n'ont pas de forme, et ils se présentent à nous dans des mélanges complexes où se confondent leurs propriétés. On essaie donc de résoudre ces mélanges. Les résoudre c'est exercer sur eux une action. Heureux quand cette action ne modifie pas les produits, si altérables, qu'on veut séparer. Enfin on y réussit, on est en possession de « principes immédiats » bien définis, c'est-à-dire aux propriétés invariables. Comment va-t-on les classer? A quels caractères d'identité faut-il accorder le plus d'importance? Peut-être à la composition élémentaire? Mais toute substance organique se compose des mêmes éléments, le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, souvent l'azote, et la formule de leurs proportions relatives n'est nullement décisive pour la connaissance des propriétés. Parmi ces propriétés elles-mêmes aucune ne paraît d'abord prépondérante. A vrai dire c'est tout l'ensemble de ses réactions qui donne à chaque substance une figure distincte. Et c'est à la longue seulement, par des observations multipliées, que ces figures se dessinent plus pré-

cises et laissent paraître leurs ressemblances. Ainsi, par exemple, s'est formée la notion d'alcool. L'esprit de bois, l'alcool du vin, l'huile de pommes de terre, l'éthyl du blanc de baleine, présentaient à l'étude un ensemble de réactions communes. L'idée vint alors de grouper ces substances dans une même famille et de désigner ces réactions communes par un mot : la fonction alcool.

Cette notion d'alcool, qui a été surtout mise en valeur par Dumas, devait être singulièrement féconde; toute une filiation de catégories logiques allait en dériver. — En effet, les quatre alcools, par oxydation, donnent quatre acides (formique, acétique, valériannique, palmitique). Or ces acides viennent s'encadrer aussitôt dans une série beaucoup plus nombreuse d'acides analogues (butyrique, caproïque, œnanthylrique, caprique, etc.) où l'on passe d'un terme au suivant par complication régulière des formules (addition de C et de H²). Qu'on l'imagine complète, et l'on doit aussitôt imaginer une série parallèle *et complète* d'alcools correspondants. Les déductions ne s'arrêtent pas là; non seulement l'alcool, mais chacun de ses dérivés va se multiplier de même par voie d'homologie. Ainsi de l'alcool on tire un carbure d'hydrogène, l'éthylène, et de l'huile de pommes de terre ou alcool amylique on tire l'amylène; à chacun des alcools hypothétiques correspondra un carbure analogue. Dès lors voilà tout un domaine de la chimie organique soumis à une coordination régulière, coordination à deux facteurs, où chaque substance est caractérisée à la fois par le nom de sa série fonctionnelle (alcool, acide, carbure, etc. et par le rang de complication qu'elle y occupe. Et cette coordination reflète si bien la nature des phénomènes connus, qu'elle évoque aussitôt des réalités nouvelles.

Ces idées avaient déjà reçu tout leur développement dans le traité de Gerhardt (*Précis de Chimie organique*, Paris, 1844), quand Berthelot apparut. On voit quelles magnifiques perspectives s'ouvraient alors pour le chercheur. Mais, si elles élargissaient grandement la vision des possibles, elles n'indiquaient pas les moyens de les réaliser. Nous apercevons bien entre les êtres de la chimie organique une sorte d'enchaînement logique, mais nous n'avons pas de prise sur cet enchaînement. Nous ne serons vraiment maîtres de son mécanisme que lorsque nous saurons, par des réactions de laboratoire, passer d'un terme quelconque à un autre. Or, le plus souvent, les moyens pour cela nous échappent; c'est qu'une sorte de nécessité semble toujours pousser notre action dans le même sens. Tandis

que la matière vivante fait et défait sous nos yeux une foule de combinaisons, au contraire dans le laboratoire nous ne savons l'imiter que pour détruire. Ainsi l'oxygène est son agent habituel de dislocation. Nous savons le mettre en jeu. Nous pouvons avec des acides compliqués obtenir, par oxydation graduelle, des acides plus simples et descendre le long de cette *série homologue* comme par une *échelle de combustion* (Gerhardt). Mais nous ne savons pas remonter au complexe. De même nous pouvons par dislocation d'un alcool obtenir un carbure d'hydrogène, mais nous sommes incapables de passer du carbure à l'alcool correspondant. Enfin nos réactions aboutissent à l'analyse, et presque jamais à la synthèse.

Trouver des méthodes de synthèse, ce serait apprendre à nouer nous-mêmes les liens de coordination que l'analyse nous révèle et à reconstruire tout l'édifice au lieu d'en classer seulement les débris. Et en même temps ce serait apprendre à imiter le jeu de ces forces qui, dans l'être vivant, peuvent incessamment refaire les complexes à l'aide des matériaux simples. L'œuvre de synthèse est donc telle qu'il paraît aussi important d'en assurer les moyens que d'en recueillir les résultats.

Il semble même que ce soit d'abord la difficulté de la tâche qui ait attiré Berthelot. Était-elle possible? Bien des chimistes de son temps l'auraient nié. Par une exagération naturelle à l'esprit humain que ce genre de contrastes attire et satisfait, ils croyaient communément à un antagonisme irréductible entre les actions destructives de la nature inorganique et les forces de synthèse de la nature vivante. Ils aggravaient ainsi leur impuissance en croyant l'expliquer. Car, attribuer à la vie une vertu spéciale et inimitable c'est décréter l'inanité de tout effort qui tendrait à l'imiter. C'est donc faire une hypothèse de résignation et d'inertie, c'est-à-dire une hypothèse stérile, et, par suite, contraire à l'esprit même de la science. D'ailleurs, quand on serre de près cette hypothèse, on trouve qu'au point de vue expérimental elle est vide de sens, puisque au lieu de rattacher à des phénomènes connus tous les phénomènes inconnus qu'elle prétend expliquer, elle ne fait que les couvrir d'un mot, *la vie*, comme d'une étiquette d'ignorance. — Ce veto imposé par le vitalisme au progrès de la méthode expérimentale, ce reste suranné d'une métaphysique mal comprise n'était pas fait pour arrêter le savant, mais plutôt pour stimuler sa recherche. Toutefois on reconnaîtra l'influence que l'hypothèse vitaliste a exercée sur ses travaux, justement par le souci qu'il avait de la combattre et de s'en affranchir.

*
*

« Les composés ternaires, dit-il¹, se ramènent aux composés binaires, et presque toujours à ceux qui résultent de l'union du carbone avec l'hydrogène. En sorte que tout le problème synthétique se trouve en définitive concentré dans la formation des carbures d'hydrogène. » Unir le carbone à l'hydrogène, tel sera le but final de l'effort². Mais ce qui caractérise la recherche, c'est le choix des matériaux employés. Toute substance issue des êtres organisés et notamment le charbon, sera rigoureusement exclue des expériences. Qui sait, en effet, si le charbon ne conserve pas de cette origine suspecte une propriété particulière qui le prédispose à la synthèse? Pour donner au résultat toute sa valeur de preuve, il faut tirer le carbone d'une origine purement minérale : on aura recours aux carbonates naturels. Le carbonate de baryum chauffé au rouge vif avec de la limaille de fer fournit de l'oxyde de carbone, gaz combustible, plus apte à réagir que l'acide carbonique. C'est l'oxyde de carbone qui permet de franchir le premier pas, et le plus difficile, vers la synthèse organique, car il se fixe à la longue sur la potasse à 400° pour donner le formiate de potasse d'où l'on tire l'acide formique. Et le formiate de baryum, par distillation sèche, donne le méthane et l'éthylène. De la sorte se trouvent combinés par voie indirecte³, le carbone de l'acide carbonique et l'hydrogène de l'eau. — L'hypothèse vitaliste mise à néant, la chimie organique assise sur les mêmes bases rationnelles que la chimie minérale, voilà le résultat désormais assuré. Pourtant cette démonstration, si importante pour la philosophie naturelle, n'a, par elle-même, aucune vertu décisive pour le développement de la science. Si la recherche synthétique est féconde, nous le reconnaitrons aux faits nouveaux qu'elle a évoqués et à leurs conséquences⁴.

1. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, Paris, 1860, page 4.

2. La première synthèse fut celle des corps gras neutres (1834). Puis vint celle de l'alcool (1835). Ensuite, celle des carbures. Mais l'ordre historique importe peu à cette étude.

3. Plus tard Berthelot réalise la synthèse de l'acétylène (et, par suite, de l'éthylène, du formène, de la benzine, etc.) par l'union directe de l'hydrogène et du carbone à la température de l'arc électrique. Synthèse intéressante à tous égards, mais qui n'ajoute rien à la preuve déjà faite. En effet elle est subordonnée à la préparation d'un carbone de provenance sûre. Et quel moyen a-t-on pour préparer du carbone, sinon la décomposition des carbures d'hydrogène ou de leur dérivés?

4. Il faut bien rappeler ici, et Berthelot lui-même n'y a pas manqué, que déjà

Ce qui justifiait cette laborieuse formation des carbures c'est que la synthèse de l'alcool l'avait précédée. Berthelot avait montré que l'éthylène pouvait, par l'intermédiaire de l'acide sulfurique, fixer les éléments de l'eau et régénérer l'alcool du vin. Et il avait montré en même temps que les autres carbures homologues pouvaient aussi, par hydratation, donner des alcools correspondants. Or, chaque alcool entraîne après lui tous ses dérivés. L'arbre de synthèse va donc se ramifier, reliant tous ces termes divers dans une coordination active. Va-t-il couvrir exactement la classification de Gerhardt et en combler les lacunes? On peut le croire; et, en 1860, Berthelot le croyait. Mais il se trouve que les alcools obtenus par hydratation comme l'alcool du vin ne sont pas ses homologues prévus. Sans doute ils les imitent aussi exactement que possible par leur composition et par leur aptitude à former des éthers, mais ils n'engendrent pas les acides. Telle est la mobilité décevante des composés organiques qu'ils peuvent revêtir ainsi des formes diverses comme pour donner le change au chercheur. Il prévoit une combinaison, il croit la saisir, et il n'a entre les mains que son isomère. Berthelot pense avoir retrouvé par hydratation toute la chaîne des alcools que nous appelons maintenant alcools primaires, en réalité c'est une série parallèle qu'il a créée, plus nombreuse et non moins importante¹. C'est ainsi que la synthèse fournit des données nouvelles à un autre problème qu'elle suscite presque nécessairement, le problème de la *constitution*.

Ce problème, il est vrai, se pose déjà, et toute la fécondité de la méthode apparaît dans la synthèse des corps gras neutres (1854) qui est peut-être la plus importante par ses conséquences. — Chevreul, dans ses remarquables *Recherches sur les corps gras naturels* (1823), avait établi que toute graisse pouvait se dédoubler en donnant de la glycérine et un acide gras. Ainsi se dédoublent les éthers : sous l'influence des alcalis, ils se résolvent en alcools et en acides. La glycérine pouvait donc être considérée comme une sorte d'alcool. Malheureusement la proportion d'oxygène contenue dans sa molécule l'écartait de tous les alcools connus. Aussi était-ce en vain qu'on avait cherché à établir une comparaison précise entre les

on avait fait la synthèse de l'urée (Wöhler) et celle de l'acide acétique (Kolbe et Melsens). Mais ces faits étaient restés isolés et sans conséquences.

1. Alcools secondaires et tertiaires. — La synthèse de l'alcool méthylique par le chlorure de méthyle, généralisée, eût donné les alcools primaires.

graisses et les éthers véritables. Berthelot reprend la question par la méthode inverse. Avec la glycérine et l'acide, il reforme le corps gras; par exemple le contact prolongé de la glycérine avec l'acide stéarique à 200° lui fournit la stéarine. Mais le résultat qui se présente est tout à fait inattendu. La stéarine ainsi obtenue présente bien le caractère des graisses; elle est neutre, elle est saponifiable. Seulement, pour une quantité égale de glycérine, elle renferme trois fois moins d'acide gras que la stéarine naturelle. Berthelot la prend pour nouveau point de départ, il la chauffe avec l'acide stéarique, et elle fournit une deuxième variété de graisse où la proportion d'acide a doublé. Il traite cette deuxième stéarine à son tour par le même procédé, et il arrive enfin à une troisième variété qui contient trois fois plus d'acide que la première; cette fois, elle est en tous points identique à la stéarine naturelle. — Ici apparaît bien la valeur de la méthode synthétique. Le mécanisme de synthèse, une fois trouvé et mis en jeu, dépasse aussitôt son objet, et crée trois espèces chimiques différentes, tandis que la nature organisée, avec les mêmes éléments, n'en fournit qu'une.

Les trois stades d'éthérification qui révèlent dans la glycérine une triple capacité de combinaison avec les acides, lui donnent maintenant un caractère nouveau, et fixent en même temps une notion nouvelle, celle d'un alcool triatomique. Quelle innombrable filiation de faits peut en sortir, on en jugera si l'on considère tout ce que contient déjà en puissance la notion d'alcool simple. Mais d'abord, puisqu'on connaît un alcool d'atonicité triple, on peut pressentir qu'il en existe d'autres d'atonicité plus élevée. L'étude de la mannite, produit sucré de la manne du frêne, confirme cette prévision. Berthelot y découvre une sextuple capacité d'éthérification. Il rattache ainsi les sucres à la glycérine, et prépare les voies à la synthèse de ces matières. Ce n'est pas tout : entre les alcools à fonction simple et la glycérine triatomique, il y a place pour un alcool à double fonction. — Cette fois la découverte est réservée à un autre chercheur de génie : c'est Wurtz qui prévoit et qui crée le glycol (1856). Mais avec lui le problème de synthèse prend un aspect tout autre. La notion d'alcool polyatomique va donner un aliment à la théorie des types, et la faire évoluer. Elle contribue ainsi à un mouvement d'idées qui orientera désormais les recherches en chimie organique. Et il nous faut voir comment Berthelot s'en détourne, et pourquoi il y reste étranger.

*
* *

La classification de Gerhardt était indépendante de toute hypothèse, de tout symbolisme particulier. Aussi était-elle acceptée de tous les chimistes. Mais tandis que leur entente était facile sur la coordination entre les espèces, leurs vues divergeaient sur le mode de notation le plus propre à représenter chacune d'elles. Sans doute une extrême prudence devrait restreindre la formule d'un composé à la désignation de ses éléments et de leurs proportions relatives. Mais, ainsi écrite, elle ne rappelle rien des propriétés. Or il suffit quelquefois du déplacement d'un signe pour qu'elle les évoque aussitôt. Ainsi la formule de l'alcool C^2H^6O , dès qu'on l'écrit C^2H^5OH devient aussitôt plus suggestive; elle est comme préparée pour symboliser la formation de l'éther chlorhydrique C^2H^5Cl et de tous les éthers composés. Le défaut d'une telle formule c'est qu'elle ne peut rappeler toutes les propriétés à la fois. Veut-on par exemple mettre en évidence la dislocation possible en éthylène et en eau, alors c'est $C^2H^4H^2O$ qu'on est tenté d'écrire. Et choisir entre les deux formules c'est faire une hypothèse, car c'est donner la prépondérance à telle réaction sur telle autre comme si on l'estimait plus décisive pour l'ensemble des métamorphoses de l'alcool.

La première paraît plus décisive en effet, et elle était le plus souvent adoptée. Nous y voyons le groupe de signes C^2H^5 . Ce même groupe va se retrouver dans la formule de la plupart des dérivés alcooliques. Aussi sa permanence lui donne comme une individualité et il prend momentanément l'importance d'un élément. Donnons-lui un nom, c'est le *radical* éthyle. Maintenant le symbole de l'alcool (C^2H^5) OH devient comparable à celui de la potasse KOH ou de l'eau HOH. Il est construit sur le *type* de l'eau. — Tel était le caractère de la théorie des types : elle ramenait les symboles les plus complexes à un petit nombre de schémas simples. Le procédé paraît bien un peu artificiel, mais il était si commode qu'il avait prévalu. Cependant une telle notation ne se justifie que si elle est générale. Or le type de l'eau s'adapte facilement à tous les alcools ordinaires, mais il paraît d'abord impossible d'y rapporter l'alcool triatomique. Il est

1. Berthelot écrivait la formule de l'alcool $C^2H^6O^2$ et celle de l'eau H^2O^2 . Évidemment cela ne change rien au raisonnement. Mais la notation H^2O fait plus clairement apparaître les types.

donc nécessaire que la théorie des types se modifie pour contenir le fait nouveau. La formule de l'alcool $(C^2H^5)OH$ se construit avec le reste d'eau OH et le radical C^2H^5 . Par analogie, Wurtz construit celle de la glycérine $C^3H^8O^3$ avec trois restes d'eau et le radical (C^3H^5) c'est-à-dire qu'il l'écrit $(C^3H^5)\begin{matrix} \swarrow OH \\ \searrow OH \\ \swarrow OH \end{matrix}$. Tout l'intérêt se

concentre à présent sur ces radicaux dont la capacité de saturation détermine l'atomicité des alcools. Il faut bien les disséquer à leur tour pour rendre compte de cette capacité. C'est Kekulé qui fera cette analyse (1858) et il en dégagera avec une netteté parfaite la notion du carbone tétravalent¹. Dès lors c'est l'élément carbone avec ses quatre valences (ou capacités de saturation) qui devient le *type* unique et fondamental. Et si l'on suppose que par ces valences les carbones peuvent s'enchaîner entre eux comme ils enchainent d'autres éléments, on arrive à dessiner les linéaments avec lesquels toute formule de constitution pourra se construire. La théorie atomique moderne est définitivement fixée, et prête pour son plein épanouissement.

Le lecteur connaît cette théorie, il sait tous les services qu'elle rend à la chimie pour la représentation méthodique et claire des espèces connues. Mais sa fécondité s'affirme surtout dans l'évocation des possibles². Elle donne aux chercheurs une telle puissance de prévision qu'elle sollicite pour ainsi dire la synthèse. En sorte que si Berthelot a, le premier, mis en valeur la méthode synthétique, on peut bien dire que c'est la théorie atomique qui lui a donné tout son essor.

Et pourtant Berthelot désavoue cette fille de la synthèse. — Il faut bien accorder que ce symbolisme si parfait présente un danger. En imaginant un arrangement entre les signes, on s'habitue à concevoir une pareille organisation au sein même de la molécule qu'on voulait représenter. Les atomes et leurs assemblages qui n'étaient d'abord que des êtres de raison, simples supports de nos notions expérimentales, acquièrent bientôt comme une existence réelle. En sorte qu'on projette dans la réalité objective ce qui n'était qu'un artifice de langage propre seulement à résumer l'observation des phénomènes.

1. L'hydrogène étant monovalent et l'oxygène divalent.

2. En particulier dans la prévision des isomères qui intéressaient Berthelot à un si haut degré.

Peut-être Berthelot a-t-il vu là une sorte d'intrusion de la métaphysique dans la science. Cependant, devons-nous condamner cette métaphysique si elle donne un guide à la recherche, et faut-il la bannir du laboratoire si elle y rend le travail plus facile et plus fécond? — Un autre défaut, et plus grave, c'est que l'enchaînement logique des symboles se suffit, pour ainsi dire, à lui-même. Quand on a écrit les formules les plus importantes, établi leurs relations mutuelles, reconnu leur correspondance avec les propriétés des espèces qu'elles désignent, il semble à l'esprit satisfait que la chimie organique ait trouvé son expression définitive. Et vraiment on le croirait en lisant la plupart des traités modernes d'enseignement. On y voit comme un musée de schémas géométriques, régulièrement déduits les uns des autres, et parfaitement adaptés d'ailleurs aux faits qu'ils prétendent résumer. Mais ce ne sont que des figures rigides. L'étude de la matière paraît être seulement une science des formes.

On oublie que ces formes ne peuvent correspondre qu'à des états de repos auxquels nos hypothèses prêtent encore un surcroît de stabilité. On oublie que la matière est mouvante et que ses transformations mettent en jeu des forces sur lesquelles nous avons prise et qui nous font réaction. — La représentation purement visuelle de la nature est donc incomplète si elle ne se double d'une représentation en quelque sorte tactile. Or c'est précisément cette représentation tactile qu'on trouve dans l'œuvre de Berthelot et qui en fait l'originalité. Ne nous étonnons pas, s'il lui a consacré tout son effort, qu'il lui ait prêté un intérêt exclusif.

*
..*

Nous voici arrivés au point le plus important et le plus difficile de notre sujet. Car il nous faut saisir dans les travaux du génial chercheur ce qu'il y a de plus caractéristique, et aussi de plus malaisé à définir, je veux dire l'extraordinaire finesse de tact avec laquelle il pénètre le jeu des affinités et des forces. Là est vraiment le principal enseignement de son œuvre pour qui sait l'en tirer. — Justement la chimie organique est un domaine de choix pour y exercer pareille pénétration. Les composés y ont une stabilité plus précaire qu'en chimie minérale, une mobilité plus grande; en outre les actions sont plus lentes, partant plus accessibles à notre étude. Aussi la

recherche synthétique est-elle une remarquable préparation pour la découverte des lois qui président aux transformations de la matière.

Les premiers exemples qu'il avait rencontrés étaient particulièrement instructifs à cet égard. Pour combiner les acides gras avec la glycérine, il était amené à effectuer justement la réaction inverse du dédoublement des graisses. De même, pour faire la synthèse de l'alcool, il était conduit à fixer l'éthylène sur l'acide sulfurique, c'est-à-dire à reformer l'acide éthylsulfurique avec les produits mêmes de sa destruction. Des deux systèmes opposés, les générateurs et le complexe, l'un doit prédominer au gré de l'expérimentateur. Il faut donc qu'il reconnaisse avec toute la délicatesse possible les conditions extrêmes de leur existence et leurs limites communes de stabilité. Il saisit alors le sens de l'action qu'il doit mettre en jeu pour accomplir la transformation choisie. Et son étude le rapproche ainsi des circonstances réalisées dans la nature vivante qui paraît bien être surtout le domaine de l'instable et du réversible. — Dans ces états d'équilibre où deux réactions adverses coexistent et se tiennent en échec, les affinités mises en jeu sont tellement faibles que notre intervention, si délicate qu'elle soit, suffit pour faire progresser l'une d'elles aux dépens de l'autre. Nous pouvons de la sorte éprouver l'influence de nos facteurs d'action, et pour ainsi dire, exercer notre doigté. Et l'on conçoit l'intérêt de cette étude pour la représentation tactile ¹ des phénomènes chimiques.

Que Berthelot l'ait compris, son travail sur l'éthérification ² en témoigne. Il y établit une loi importante, c'est que la quantité d'éther formée par minute dans un mélange d'acide et d'alcool est proportionnelle au produit des masses de ces réactifs qui restent libres dans le mélange. Cette loi des *masses actives*, retrouvée et généralisée par Guldberg et Waage, permettra d'écrire l'équation de tous les phénomènes d'équilibre en milieu homogène. Mais il ne s'attarde pas à l'étude du réversible; c'est que déjà Sainte-Claire Deville découvre en chimie minérale des phénomènes analogues, plus inattendus dans ce domaine habituel des réactions brutales et des affinités violentes, et à côté de Berthelot, parallèlement à lui, la chimie du réversible va recevoir son développement qui se prolonge dans notre moderne *chimie physique*. — Cette fois encore l'origina-

1. Qu'on me permette ici ce néologisme qui résume d'un mot les idées exprimées plus haut.

2. En collaboration avec Péan de Saint-Gilles.

lité de son esprit le tient à l'écart d'un mouvement qui se propage sans lui, et son génie inquiet l'emporte plus loin, vers les régions plus difficiles de la thermochimie.

*
**

Je ne puis chercher ici à donner une idée du labour immense que représente l'œuvre thermochimique de Berthelot; mais je voudrais pouvoir mesurer exactement l'importance des résultats. Or, il faut bien le dire, l'intérêt principal de ces résultats réside dans l'interprétation qu'en donne le savant par sa célèbre loi appelée « principe du travail maximum ». Et les âpres combats qui se sont livrés autour de ce principe laissent encore comme une fumée qui risque d'obscurcir notre appréciation. Si la loi était rigoureuse, ce serait toute la chimie renouvelée; et longtemps on l'a crue rigoureuse! Mais, plus grand avait été l'espoir, plus profonde fut la déception quand on reconnut qu'elle était inexacte; et un certain nombre de chimistes la tinrent alors pour négligeable et réduite à néant. Pourtant il en reste plus que des ruines. D'abord elle s'adapte dans la réalité à un si grand nombre de faits qu'elle demeure comme une règle pratique importante. De plus, elle procède d'une idée juste et féconde. De sorte que les résultats de la thermochimie, s'ils n'ont pas trouvé leur interprétation définitive, restent comme des pierres d'attente pour un édifice plus stable qui ne sera peut-être pas très différent de celui que Berthelot avait rêvé.

Les réactions d'équilibre demeurent un cas particulier dans l'étude des phénomènes chimiques, justement par l'étroitesse des conditions qu'elles supposent réalisées. Dans le cas général, la transformation chimique se présente sous un autre aspect. Elle semble se produire avec une nécessité inévitable comme si les corps qui se combinent avaient une tendance invincible à se réunir pour former des assemblages nouveaux. Cette apparence se manifeste surtout dans les transformations rapides dont les effets sont plus marqués. Et l'effet le plus sensible est un dégagement de chaleur¹. Or cette chaleur dégagée est susceptible d'une mesure précise qui devient un carac-

1. Berthelot appelle réaction *exothermique* celle qui se produit avec dégagement de chaleur, réaction *endothermique* celle qui exige une absorption de chaleur.

tère d'identité pour la réaction choisie. Voyons quelle signification on peut lui donner.

Dans les systèmes matériels construits par nous, il n'y a jamais de chaleur dégagée sans qu'on observe à la fois quelque autre changement compensateur, et le système peut toujours être conçu de telle sorte que ce changement soit une diminution d'énergie mécanique. Les êtres chimiques mis en réaction sont des systèmes matériels dont l'agencement nous échappe; mais nous pouvons supposer par une première approximation qu'ils sont de même espèce que les systèmes construits par nous et qu'ils obéissent aux mêmes lois. — C'est l'hypothèse fondamentale de la thermochimie. Elle consiste à substituer aux molécules réagissantes des mécanismes capables de produire les mêmes effets thermiques. D'ailleurs ces mécanismes peuvent rester voilés, nous n'en précisons pas la nature ¹. Nous les insérons simplement dans nos appareils, et nous leur appliquons notre énergétique. Dès lors toute quantité de chaleur perçue par le calorimètre se traduit par une variation équivalente d'énergie interne ² pour le système chimique qui s'y trouve inclus. Soient maintenant a_1 et a_2 les deux états du système avant et après la réaction. L'énergie interne U_a du système est une grandeur définie pour chaque état, indépendamment des transformations qui y conduisent. Par suite, le résultat calorimétrique ($U_{a1} - U_{a2}$) prend un sens nouveau : ce n'est plus seulement la mesure thermique de la réaction considérée, c'est la mesure thermique de toute autre réaction, ou chaîne de réactions qui feraient passer le système du même état a_1 , au même état a_2 . L'expérience vérifie rigoureusement dans tous les cas cette conséquence de l'hypothèse. Nous avons donc établi qu'il est possible d'attribuer à chaque forme d'un système chimique un coefficient caractéristique U si bien choisi que sa variation d'une forme à l'autre indique exactement le phénomène thermique qu'on peut attendre de la transformation ³.

1. On remarquera que nous nous abstenons de toute hypothèse inutile sur la nature des molécules, sur leurs mouvements ou sur leurs chocs.

2. Nous supposons, ce qui est toujours facile à réaliser, que le travail extérieur produit est négligeable. — La perte d'énergie interne d'un mécanisme quelconque dans une transformation est définie de la façon suivante : c'est le travail extérieur produit, plus la quantité de chaleur dégagée (exprimée en unités de travail). Les mécanismes que nous savons construire sont tels que la variation d'énergie interne entre deux états déterminés ne dépend que de ces états et nullement du mode de transformation.

3. Par exemple, soit un système de corps dont les éléments sont le carbone,

* *

Notons que la thermochimie, bornée à ce résultat, présente déjà un très grand intérêt; elle apporte un nouveau mode de coordination entre les espèces. En effet, le coefficient énergétique établit une sorte de hiérarchie entre les formes diverses que peut revêtir un système élémentaire pris pour origine. Il les classe dans un certain ordre, et révèle entre elles des rapports inconnus. Mais Berthelot va se placer à un autre point de vue d'où ces conséquences vont lui apparaître agrandies et déformées comme dans un mirage. — C'est que l'hypothèse qui lui sert de guide présente ici une singulière séduction : dans les mécanismes construits par nous, si on fait en sorte que tout phénomène thermique en soit exclu, l'énergie interne fournit un critérium important : elle prend une valeur minimum quand le système prend un état d'équilibre stable. Berthelot a cru pouvoir étendre ce critérium aux systèmes chimiques. Il admet que pour un système donné, *comparé à lui-même dans des états physiquement semblables*, le classement des coefficients énergétiques donne justement l'échelle de stabilité, et qu'à la plus petite valeur de U correspond l'état le plus stable vers lequel doit tendre spontanément le système. Conséquence : toute réaction spontanée fait décroître U , c'est-à-dire qu'elle est exothermique. Autre conséquence : l'évolution spontanée d'un système est achevée quand il a fourni le maximum de chaleur qu'il puisse dégager. C'est le *principe du travail maximum*¹. S'il est fondé, on conçoit que la donnée thermo-

l'hydrogène, et un excès d'oxygène. Chacun de ses états est défini par la quantité de chaleur U que dégage sa combustion complète en vase clos. En effet, le passage d'un état quelconque a_1 à un autre état quelconque a_2 produit exactement la variation thermique $U_{a1} - U_{a2}$.

Je résume, en les interprétant, les deux premiers principes de la thermo- chimie mais je ne prétends pas remplacer les énoncés qu'en donne Berthelot (*Mécan. chim.*, p. 1 et 7). Pour repérer avec précision les résultats, il fait le décompte des quantités de chaleur mises en jeu dans les changements d'états physiques qui peuvent accompagner les réactions. Ce décompte, utile dans la pratique, ne servirait ici qu'à compliquer notre exposé.

1. Voici l'énoncé de Berthelot : « Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. » — Le même principe a été énoncé aussi, quoique sous une forme moins précise, par Thomsen dont les travaux sont contemporains de ceux de Berthelot. Mais il ne semble pas qu'il y ait jamais eu d'influence mutuelle des deux savants l'un sur l'autre. De sorte que la personnalité de Thomsen n'intervient ici qu'au point de vue historique.

chimique suffira pour prévoir toutes les réactions possibles, et qu'elle va dominer toute la chimie.

Dans cette généralisation du critérium mécanique on ne manquera pas de remarquer une anomalie, c'est qu'elle se borne aux transformations chimiques; les transformations physiques en sont exclues. En effet, la fusion, l'évaporation, etc., sont des changements spontanés, et malgré cela endothermiques. On se demande déjà s'il n'y a pas là quelque vice de l'hypothèse. Mais nous devons lui faire crédit si l'expérience la vérifie. Or, dans la réalité, le *troisième principe* se vérifie souvent, mais pas toujours. Et il y a surtout un cas où il est manifestement en défaut. C'est celui où, une réaction exothermique étant possible, la réaction inverse est aussi spontanément réalisable. Car, si la première confirme les prévisions, la seconde forcément les déjoue. Quand des exceptions se produisent à une loi expérimentale, que fait le savant? Il retouche la loi. Mais ici l'énoncé de la loi est trop simple, trop suggestif pour qu'il soit aisé au chercheur de l'abandonner. Il essaiera plutôt de modifier l'interprétation des faits exceptionnels jusqu'à les mettre d'accord avec la règle. Berthelot n'a pas échappé à cette tendance. Ne nous attardons pas à le regretter. Voyons plutôt comment la thermodynamique moderne¹ permet de corriger l'hypothèse et d'énoncer une loi rigoureuse. L'intérêt de la *thermochimie* n'en sera pas épuisé.

* *

Tout travail mécanique peut fournir, par des artifices convenables, un dégagement de chaleur équivalent. Mais il est impossible avec le même apport de chaleur de restituer le même travail. Toutes les transformations ne sont donc pas réalisables, et la thermodynamique analyse les conditions de possibilité qui régissent l'évolution d'un système matériel quelconque. Or, un résultat essentiel se dégage de cette analyse, c'est que la fonction caractéristique la plus générale qui décide de l'avenir d'un système, n'est pas son *énergie interne*, mais bien son *énergie mécaniquement utilisable*. Et l'on peut énoncer cette loi qui n'a pas encore rencontré d'exception : Toute transformation d'un système quelconque, si elle est spon-

1. Lire *l'Introduction à la Mécanique chimique* de M. Duhem, et aussi les articles de M. Bouasse et de M. Jean Perrin.

tanée, fait décroître son *énergie utilisable*. — Quelle est donc cette notion nouvelle? Va-t-elle facilement se substituer à la première? Est-elle aussi voisine de l'expérience? Elle est définie de la façon suivante. Soient a_1 et a_2 deux états du système; si l'on réalise à *température constante* une transformation *réversible* qui assure le passage de l'état a_1 à l'état a_2 et qu'on l'effectue de manière à mettre en jeu tout le travail mécanique possible, ce travail mécanique mesure la variation de l'*énergie utilisable* du système.

Ainsi la nouvelle grandeur n'est mesurable pour un changement d'état déterminé que si nous savons le réaliser par voie réversible. Mais la plupart des réactions chimiques présentent justement ce caractère que nous ne savons pas les réaliser par une telle voie. Elles échappent donc au critérium nouveau, et le *troisième principe* de Berthelot demeure pour ces réactions la seule règle pratique à laquelle on puisse recourir. Seulement nous sommes avertis qu'elle n'est pas rigoureuse, et que l'usage en doit être discuté d'après les probabilités et les analogies.

Il est curieux de constater que la thermodynamique va s'emparer justement du cas des réactions spontanées inverses ¹ que notre règle laissait à l'écart. Elle donne ainsi aux phénomènes d'équilibre chimique une importance nouvelle. Mais, par une rencontre heureuse, il y a une autre catégorie de transformations qui se prêtent à des mesures thermodynamiques complètes et qui pourtant restent justiciables de la règle, ce sont les réactions spontanées électrochimiques. Telle réaction, qui ne se renverse pas d'elle-même, peut être insérée dans une pile réversible. Or, l'expérience montre que la variation d'*énergie utilisable* dans une telle pile diffère en général très peu de la variation d'*énergie interne* du système chimique qui la constitue. Ainsi dans ce cas, non seulement notre règle primitive s'applique, mais nous apprenons que son approximation est très grande. — Nous pressentons qu'il existe un domaine de sécurité où nous pourrions donner tout crédit à notre guide. Il ne nous manque plus que d'en connaître les limites. La thermodynamique ne nous les fixe pas; mais du moins, par ses calculs, elle éclaire notre prudence. La variation de l'*énergie utilisable* est égale à la variation de l'*énergie interne* diminuée d'un terme correctif qui est multiple de la température absolue ². Elles seront sûrement de même signe si le terme

1. Comme l'éthérification et la saponification.

2. Nous supposons la transformation effectuée à volume constant. — L'expres-

correctif est petit, et si les variations sont grandes. C'est dire que la règle doit s'appliquer d'autant mieux que la réaction est plus vive, et la température plus basse.

•

Le lecteur voudra bien excuser cette mise au point un peu laborieuse. Elle était nécessaire pour nous permettre d'apprécier pleinement et sans arrière-pensée l'œuvre thermo-chimique de Berthelot. A présent nous sommes en état d'en mesurer la portée. Nous pouvons estimer à sa valeur actuelle ce qui subsiste de cette admirable réserve de matériaux et d'idées. — Et d'abord il en reste la critique judicieuse des échanges d'énergie dans les transformations chimiques. Simple comptabilité, dira-t-on. Sans doute; mais n'est-ce pas déjà la comptabilité sévère des masses qui précise la recherche chimique et qui lui donne sa valeur? Grâce à la thermo-chimie, aucune réaction, si elle est sensible au calorimètre, ne peut passer inaperçue. Connue, on l'identifie; inconnue, on la découvre. D'ailleurs la discussion des résultats exige un examen plus attentif, une pénétration plus minutieuse dans le détail des transformations, et, par cette discipline, on s'approche un peu plus de la connaissance de leur mécanisme.

La discussion devient plus profonde encore quand Berthelot l'applique à la prévision des phénomènes. Il arrive bien parfois qu'elle s'égare, sur la foi des hypothèses; néanmoins, par les faits qu'elle rapproche, et par les vérifications qu'elle suggère, elle reste toujours instructive. Au reste, ce qui est essentiel dans cette analyse et qui subsiste intact, c'est le principe même du raisonnement : *pour un système chimique donné il existe une série de niveaux énergétiques qu'il ne peut spontanément remonter*. Nous savons maintenant, il est vrai, qu'il y a souvent incertitude sur la détermination précise du niveau énergétique, qu'il est indiqué seulement par une règle de probabilité. Mais, cette réserve faite, l'idée directrice conserve toute sa valeur et toute sa fécondité, elle apporte bien les éléments d'une systématique nouvelle.

sion de l'énergie mécaniquement utilisable ou potentiel thermodynamique est alors : $F = U - TS$. T est la température absolue qui restera constante pendant la transformation, U est l'énergie interne du système, S est son entropie. Le calcul montre que $S = - \frac{dF}{dT}$.

Nous avons parlé d'une représentation tactile des phénomènes chimiques. L'énergétique lui donne un sens précis. La transformation d'un système chimique enfermé dans nos appareils est caractérisée exactement par sa réaction dynamique sur le monde extérieur. Berthelot mesurait cette réaction sur l'énergie interne du système, nous la supposons mesurée sur son énergie utilisable. Mais c'est le même mode de sensibilité pour percevoir les faits, la même méthode pour les associer. Suivons-le donc, et, interprétant son œuvre, traçons à grands traits un tableau du monde chimique.

Considérons une transformation qui fait décroître l'énergie utilisable (c'est souvent une réaction exothermique); elle se produit spontanément; les substances réagissent comme par une inclination naturelle, et la variation du niveau énergétique donne la mesure de leur *affinité*. Une telle réaction est productive pour nous par le travail qu'elle peut fournir. Mais, par contre, elle abaisse l'activité chimique du système, elle l'achemine vers un état stable, c'est-à-dire un état d'inertie et de mort. — Au contraire, une réaction qui élève le niveau énergétique (c'est souvent une réaction endothermique), est onéreuse pour nous par le travail qu'elle exige, et la variation du niveau donne la mesure de notre dépense. Mais, en donnant au système une forme plus instable, elle augmente son activité chimique et lui communique plus de vie. On comprend que ces transformations plus que les autres intéressent le chimiste et sollicitent sa recherche car il en tire ses réactifs les plus mobiles, les mieux armés pour les métamorphoses. Tel l'ozone, tel aussi l'acétylène que Berthelot prépare avec du carbone et de l'hydrogène à la température de 3000°, et dont la molécule, riche en énergie utilisable, paiera par une foule de réactions nouvelles le coûteux effort qui l'a créée.

La transformation forcée¹ est intéressante encore à un autre point de vue. C'est que seule la sagacité du chercheur peut fixer le choix de la méthode propre à la réaliser. Il sait seulement qu'il doit exercer un effort, mais rien n'indique à l'avance quelle sera la forme de son intervention. De là les essais nombreux tentés par Berthelot pour varier les actions qui déterminent la combinaison chimique. Nous y reconnaissons bien toute sa finesse ingénieuse. Les actions

1. Pour ne pas créer de mots nouveaux je désigne ainsi la transformation effectuée avec accroissement de l'énergie utilisable. Dans le cas où elle décroît la transformation est spontanée.

électriques surtout le captivent à cause de leurs formes si souples et si diverses, et c'est ainsi qu'il étudie la formation de l'ozone par l'effluve, qu'il découvre l'acide persulfurique, et qu'il obtient cette synthèse inespérée, la fixation de l'azote de l'air sur les substances organiques par le simple effet de l'effluve à basse tension.

Ce n'est pas tout. Il arrive que les produits de nos transformations forcées apparaissent spontanément dans le jeu des réactions naturelles. Ainsi, l'ozone se produit pendant l'oxydation spontanée du phosphore à basse température. Cet ozone s'est formé avec l'oxygène de l'air par un accroissement de son énergie utilisable; mais le niveau énergétique du système total (air, phosphore) ne peut que s'abaisser. L'apparition de l'ozone est donc nécessairement compensée par une réaction productive¹ dont le profit a payé les frais de la transformation forcée. — C'est-à-dire que, dans la nature, toute réaction forcée est une réaction dépendante. Elle est liée à quelque autre par un enchaînement, visible ou invisible, mais inéluctable. Trouver la loi de cet enchaînement, voici une tâche nouvelle offerte au chercheur. A cet égard, la nature organisée lui propose d'innombrables problèmes, car c'est le domaine des formes instables, et leur instabilité est le signe de leur dépendance. L'être vivant nous apparaît donc comme un fourmillement complexe de réactions liées. En démêlant leur mécanisme et les lois qui en régissent le jeu, nous analysons les phénomènes de la vie.

Les migrations de l'oxygène sont le cas le plus simple, le plus accessible. Aussi Berthelot en avait-il commencé l'étude². Mais les migrations de l'azote, beaucoup plus mystérieuses, l'attiraient davantage. L'azote de l'air enchaîné, c'est la première condition de la vie. Or, les décharges électriques, brusques ou lentes, ne suffisent pas à fixer toute la dose d'azote que les végétaux réclament. Une action chimique, sourde et continue, contribue encore à l'enchaîner, c'est celle des bactéries du sol. Mais, s'il y a là une transformation forcée, quelle est sa dépendance? A quelle autre réaction est-elle liée et par quel mécanisme? Étudier ces questions ce sera sonder les origines mêmes de la matière vivante.

Suivons toujours notre systématique, et poussons plus loin les

1. Formation d'un oxyde du phosphore.

2. Étude de l'oxydation de l'essence de térébenthine et des corps oxydés-oxydants; on trouve là des exemples remarquables de réactions liées, mais il se trouve qu'elles sont toutes spontanées.

conséquences. Nous avons précisé les conditions qui rendent possible une réaction chimique donnée ou plusieurs réactions simultanées et corrélatives. Mais dans la transformation d'un système chimique nous ne considérons jusqu'ici que deux états et la distance énergétique qui les sépare. Élevons maintenant notre point de vue. Soit un système chimique isolé et abandonné à lui-même. Ne le regardons plus seulement comme une forme déterminée de la matière. Essayons d'y voir par la pensée tous les possibles qu'il recèle. Notre énergétique classe tous ces états possibles par ordre de stabilité. Elle nous signale donc le plus stable et nous avertit de l'avenir final du système. Mais elle fait mieux, elle nous enseigne que cet ordre de stabilité entre les divers états fixe la loi de leur succession. Il semble donc que nous soyons en état de prévoir dans tous ses détails l'évolution complète du système.

Et pourtant nous n'y sommes pas encore, parce que nous avons négligé une circonstance importante : la vitesse des transformations. Supposons connus tous les états possibles, rien ne nous dit qu'ils seront tous traversés, ou, s'ils le sont tous, rien ne nous avertit de la durée plus ou moins éphémère de chacun d'eux. En effet, étant donné deux états et la différence de leurs niveaux énergétiques, nous n'avons aucune estimation de la vitesse avec laquelle se fera la descente d'un niveau à l'autre. Il y a des résistances passives qui la retardent plus ou moins et qui nous sont presque toujours inconnues. C'est ainsi que nous pouvons assister à des évolutions très diverses, et pourtant spontanées, d'un même système. — Soit, par exemple, du glucose en présence de l'eau et de l'air. L'avenir final de son carbone est de fournir de l'acide carbonique. Mais des influences presque insensibles le font évoluer tantôt par le stade alcool, tantôt par le stade acide lactique. Des traces de ferments y suffisent. Or ces ferments ne sont que des accélérateurs qu'on retrouve inaltérés après la transformation. On peut donc intervenir dans l'évolution d'un système chimique autrement que par un apport d'énergie. Quel est le facteur nouveau de détermination ?

En essayant de répondre à cette question je risque de dépasser la pensée de Berthelot. Mais ce n'est pas le trahir que d'exprimer les idées qu'il suggère. D'ailleurs on trouve à cet égard dans son *Essai de mécanique chimique* (tome II, page 469) une indication et un aveu : « il est digne de remarque, dit-il, que le système qui tend à se former tout d'abord est celui dans lequel le type moléculaire de l'un des

corps primitifs est conservé ». Ainsi, dans l'enchaînement des possibles nous ne devons pas négliger leur structure. Nous pouvons bien, par exemple, supposer que d'une forme à l'autre, à différence énergétique égale, les moyens de transformation sont plus rapides si les modes d'arrangement sont plus voisins. Et, s'ils sont très différents, on comprend qu'il suffira d'un rouage intermédiaire entre les deux types pour faciliter le changement de structure et accélérer le cours de la réaction. Qu'on nous laisse trouver ces rouages¹, et nous commanderons à notre gré l'évolution d'un système quelconque. Mais comment en concevoir le jeu si nous ne connaissons pas l'armature des mécanismes où ils doivent s'insinuer ?

Bien mieux, si le mouvement qui entraîne le système vers sa fin peut ainsi se précipiter et brûler les étapes, qui nous assure que telle réaction vive n'est pas une évolution en raccourci ? Dans ce cas, entre l'état initial et l'état final, tous les possibles ne sont pas saisissables. Comment donc en dresser la liste si nous ne faisons appel à la science des formes ? Elle seule actuellement peut nous révéler la condition de leur fugitive existence. — Et si nous ne connaissons ces possibles que par leur structure, quand nous voudrions reconnaître leur ordre de succession, il nous faudra déterminer auparavant la loi de corrélation qui existe entre le niveau énergétique et la forme. Ainsi la chimie formelle et la chimie énergétique ne peuvent rester indépendantes, leur jonction est inévitable, et peut-être qu'il en naîtra quelque autre conception de la matière. Mais, l'évoquer dès à présent, ce serait tenter avec les moyens grossiers dont nous disposons, un essai de mécanique intramoléculaire. Aucun chimiste prudent n'oserait le faire encore. Il faut attendre pour cela qu'une lumière nouvelle, jaillie de l'expérience, nous permette de scruter plus profondément le monde des atomes.

* *

Nous voici arrivés au terme de cette étude. Nous avons essayé d'interpréter la pensée de Berthelot, de la suivre au milieu des mouvements d'idées qu'elle rencontre ou qu'elle soulève; enfin, de comprendre l'intérêt durable de son œuvre. On a reconnu la ten-

1. Il y aurait à revenir ici sur les réactions liées et sur le rôle de la forme dans leur enchaînement.

dance générale qui la caractérise. Dans le milieu matériel qui nous entoure ce qui avait retenu l'attention des chimistes c'est la variété, ce qui frappe Berthelot c'est le changement. D'autres étudient les formes, il analyse les métamorphoses. C'est un point de vue plus élevé et plus philosophique. D'abord il fait paraître plus d'unité dans les phénomènes chimiques. Il montre que la matière minérale et la matière organique se transforment suivant les mêmes lois et sont soumises aux mêmes forces; que dans les deux domaines la synthèse est possible par les mêmes moyens. — Ensuite, il établit plus de liens entre la chimie et les autres sciences. D'une part il y rattache plus directement la biologie car le signe chimique de la matière vivante c'est son état de perpétuel changement. D'autre part il la relie aux sciences énergétiques, car pour étudier les transformations il faut prendre des repères dans les mesures physiques, et la mesure physique la plus générale, n'est-ce pas celle de l'énergie? Ainsi nos connaissances semblent se fondre dans une sorte d'harmonie unitaire, et Berthelot a pu dire que ses résultats démontraient *l'unité des forces naturelles*. Aussi bien cette harmonie est un besoin de notre esprit; elle est inhérente à notre manière de connaître les phénomènes. Mais le mode en est provisoire et la compréhension limitée; le chimiste peut à son gré enfermer dans la molécule une sorte de microcosme où régneraient les mêmes lois que dans l'univers sensible. Cette hypothèse s'est vérifiée jusqu'à présent dans les grossières répercussions qui atteignent nos appareils. Mais le jour où elle cessera de l'être, notre harmonie sera rompue, et pour la rétablir il faudra que les formes de notre connaissance se modifient. Et ceci achève peut-être de définir le rôle de la chimie dans le progrès de la pensée humaine.

LE MÉCANISME DE L'OXYDATION

On peut dire que le principal caractère d'un changement d'état chimique c'est d'être discontinu. Ainsi quand on fait brûler du fer dans l'oxygène, on ne peut discerner de transition continue entre ces deux états de la matière, *fer-oxygène* et *oxyde de fer*. Aussi semble-t-il que l'acte de la combinaison chimique soit suffisamment caractérisé quand on en connaît les acteurs et le résultat, ou mieux ce qui existait avant et ce qu'on retrouve après. En effet, la chimie a pu se développer en limitant son étude à ces formes stables de la matière. Mais une analyse plus fine a révélé aux savants que ce changement discontinu qu'on appelle réaction n'est pas toujours unique et que la révolution totale qui d'abord nous apparaît seule est souvent composée d'une série rapide et peu nombreuse de révolutions successives. Quels sont les stades traversés, quel est le mécanisme de leur enchaînement, quelle action pouvons-nous exercer sur ce mécanisme? On conçoit l'importance de ces questions. Elles n'ont reçu jusqu'ici qu'un commencement de réponse et dans des cas très particuliers. Le cas des phénomènes d'oxydation paraît avoir plus spécialement occupé l'effort des chimistes. C'est pourquoi nous l'examinerons ici. N'est-ce pas déjà l'étude de l'oxygène qu'on trouve avec Lavoisier au début de la chimie naissante? On peut se demander d'où vient à cet élément ce rôle privilégié. C'est qu'il fait partie du milieu où nous observons, d'où un plus grand nombre de faits amenés à notre connaissance. Mais l'oxygène est aussi le milieu où nous respirons et il faut bien convenir que son étude y gagne un supplément d'intérêt.

*
* *

Parmi les faits qui ont d'abord fixé l'attention des chercheurs sur le mécanisme de l'oxydation, il faut citer l'observation suivante due à Schœnbein et reprise par Berthelot. Nous la décrirons avec soin

ANDRÉ JOB.

4

parce qu'elle est tout à fait caractéristique. L'essence de térébenthine ou le pinène¹ pur fraîchement distillé acquiert au contact de l'air la propriété d'oxyder certains corps que l'air à lui seul n'oxyderait pas. Ainsi on sait que la solution bleue d'indigo est décolorée par les oxydants énergiques mais qu'elle résiste à l'oxygène libre; on la décolore en l'agitant avec de l'essence de térébenthine qui a subi le contact de l'air. De même cette essence déplace l'iode de la solution d'iodure de potassium, transforme l'acide arsénieux en acide arsénique, oxyde des métaux comme le plomb et le mercure, et des matières organiques comme le sucre. Le pinène peut donc retenir de l'oxygène et le céder sous une forme plus active. Déjà un rapprochement s'impose. Les propriétés oxydantes du pinène rendu actif appartiennent aussi à cette modification particulière de l'oxygène qu'on appelle l'ozone. Faut-il penser que le pinène est capable de transformer l'oxygène en ozone et de le retenir ensuite à l'état dissous, disponible pour des oxydations ultérieures? Cette hypothèse de l'oxygène actif simplement dissous est démentie par l'expérience. En effet on peut faire passer dans le liquide un courant de gaz carbonique, et le prolonger assez longtemps pour balayer tous les gaz dissous²; l'activité demeure inaltérée. *L'oxygène actif est donc à l'état de combinaison.*

Mais cette combinaison n'est pas la seule que l'oxygène ait contractée. Car si l'on mesure l'oxygène total absorbé par le pinène et qu'on en déduise à la fois le gaz dissous et l'oxygène actif révélé par l'indigo, on trouve un reste. C'est encore de l'oxygène combiné. *Ainsi l'oxygène a formé avec le pinène deux variétés d'oxyde dont l'une est oxydante et l'autre ne l'est pas.*

Voyons en quoi diffèrent ces deux variétés et quels rapports peuvent exister entre elles. La variété active est la moins stable puisqu'elle est la plus prompte à entrer en réaction. Cette instabilité s'aggrave quand on élève la température. Tandis qu'à froid, à l'abri de l'air et de la lumière, le pinène oxydé-oxydant peut conserver son activité pendant plusieurs années, à 80° il la perd en quelques heures. On ne trouve d'ailleurs pas trace d'oxygène libéré; si l'oxyde actif a disparu, c'est, sans aucun doute, au profit de la variété inactive. A 100° sa stabilité est plus précaire encore. Enfin à 160°

1. Le pinène est un carbure d'hydrogène non saturé qui domine dans cette essence.

2. On peut aussi les recueillir et les mesurer.

sa transformation est si rapide que le pinène agité à l'air avec l'indigo ne le décolore plus. A cette température, l'oxyde actif meurt à l'instant même où il prend naissance; son existence est si courte que la réaction de l'indigo ne peut plus la révéler. Cette fois l'oxyde inactif apparaît seul et l'essence prend bientôt l'aspect d'une masse résineuse qui n'absorbe plus l'oxygène. — On voit d'après cela qu'il est possible, selon la température de l'expérience, de rendre l'observation de l'oxyde actif ou très facile, ou incertaine, ou impossible. Quant à la variété inactive et stable, on la retrouve dans tous les cas à la fin de l'expérience, au bout d'un temps plus ou moins long.

..

De tout ceci se dégage une conclusion. Si les conditions de stabilité étaient déplacées, et si la température ordinaire se trouvait être déjà pour l'oxyde instable une température d'extrême fragilité, on aurait à peine soupçonné son existence, et peut-être l'aurait-on tout à fait méconnue. On peut donc se demander si ce mode singulier d'oxydation ne se retrouve pas ailleurs dans des conditions plus difficiles à observer. Il y a justement des cas assez nombreux où, à côté du produit principal de l'oxydation, définitif et stable, on peut déceler des traces d'un oxyde instable et plus actif. Par exemple, quand on fait brûler de l'hydrogène, le résultat de la combustion est généralement de l'eau pure. Mais si l'on prend soin d'isoler brusquement l'eau formée en la condensant au milieu même de la flamme sur une paroi énergiquement refroidie, on constate que cette eau contient un peu de peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée). Quand on fait brûler du magnésium, on trouve, avec la magnésie formée, un peu de peroxyde de magnésium et quand on brûle du plomb, on trouve aussi des traces de peroxyde de plomb. Du reste, toutes les fois qu'on a pu identifier cet oxyde instable qui semble le résultat accidentel et accessoire de certaines combustions on a trouvé qu'il était plus riche en oxygène que le produit principal. Par analogie, nous sommes autorisés à supposer que l'oxyde actif du pinène est aussi un peroxyde plus riche en oxygène ¹ que l'oxyde stable définitif.

1. On a pu le vérifier directement en oxydant une petite quantité de pinène par une agitation rapide au contact de l'oxygène pur et sous l'influence favorable de la lumière.

Cette hypothèse éclaire d'une vive lumière le rôle de l'oxyde actif dans la marche de l'oxydation : le pinène au contact de l'air doit passer directement au degré peroxydé, car s'il traversait d'abord l'état d'oxyde inactif inaltérable, il devrait nécessairement y demeurer. *La molécule de pinène en formant l'oxyde actif commence donc par fixer plus d'oxygène qu'elle n'en doit finalement retenir.* Cet excès d'oxygène ne lui reste attaché que par une liaison tendue. A froid, l'oxygène brise cette liaison en présence de l'indigo pour l'oxyder. Mais la liaison peut se briser spontanément au sein du pinène seul, surtout à chaud. Or nous savons que cet excès d'oxygène ne se dégage pas à l'état libre, c'est donc une nouvelle molécule de pinène encore inaltérée qui l'accepte elle-même à la façon de l'indigo. Alors l'oxyde moyen prend naissance par deux modes simultanés : soustraction d'oxygène au peroxyde et addition du même oxygène à l'essence de térébenthine. — Notre interprétation s'étend à tous les cas où l'on retrouve des oxydes actifs, même en quantités infimes. Bien mieux elle s'étend à tous les cas où l'on retrouve seulement la trace de leur activité. De sorte qu'elle nous conduit à affirmer l'existence de corps que nous n'avons jamais vus; *et ces peroxydes, loin d'être des produits accidentels et accessoires, sont des produits normaux et des acteurs indispensables de l'oxydation.*

*
* *

Le lecteur trouvera peut-être un contraste entre la hardiesse de nos hypothèses et la débilité de nos moyens d'observation. Dans le cas de l'essence de térébenthine, et dans quelques cas analogues, nous pouvons prolonger l'existence de l'oxyde actif ou au moins saisir ces réactions, mais nous sommes incapables de l'isoler. Ailleurs le peroxyde a été péniblement isolé, mais c'est un témoin en quelque sorte posthume de réactions transitoires que nous sommes incapables de saisir. Et ces données nous suffisent pour risquer une généralisation et pour étayer une théorie! — On ne saurait trop répéter que les hypothèses scientifiques ne sont pas faites pour donner à l'esprit un repos provisoire. Envisagées ainsi elles seraient stériles. Elles sont faites au contraire pour suggérer des observations nouvelles. Les hypothèses précédentes en suggèrent. C'est pourquoi nous demandons qu'on leur fasse un moment crédit.

* *

Raisonnons toujours sur l'exemple du pinène. S'il est vrai que l'oxydation de l'indigo provoquée par l'essence de térébenthine révèle la formation d'un peroxyde de pinène, il doit être possible de tirer de la même expérience une indication sur la formule même de ce peroxyde. Mais dans le pinène agité avec l'indigo, le peroxyde à peine formé est sollicité à la fois par deux réactions, réaction sur l'indigo, et réaction sur le pinène encore inaltéré. C'est la première qu'il conviendrait d'observer séparément. On peut y parvenir en réalisant des conditions (température, éclaircissement, dilution, etc.) telles qu'elle devienne tout à fait prépondérante; alors les résultats sont très voisins de ce qu'ils seraient si elle restait seule. — Cela posé, si tout l'oxygène absorbé passe d'abord à l'état de peroxyde, et si tout l'oxygène actif de ce peroxyde se porte ensuite sur l'indigo, il nous suffira de mesurer l'oxygène total et l'indigo consommé : nous saurons exactement le rapport de ce que le pinène prend à ce qu'il abandonne, et nous pourrons connaître le peroxyde dès que nous aurons analysé l'oxyde moyen.

Il est bien entendu que l'exemple du pinène n'est adopté ici que pour la commodité du langage. La même méthode de recherche s'applique à toutes les oxydations couplées de même sorte : il suffit de trouver un accepteur (agissant comme l'indigo), assez avide et assez abondant¹ pour disputer au corps spontanément oxydable tout l'oxygène qu'il rend actif, et l'on sera toujours en état de déterminer de la même manière le rapport de ce que l'autoxydateur² prend à ce qu'il peut céder. Il est même assez curieux de noter que nous analysons d'autant mieux le peroxyde qu'il est détruit par un accepteur plus énergique et qu'il apparaît moins longtemps. En sorte que la méthode s'applique parfaitement à des cas où le peroxyde est insaisissable et où la réaction de l'accepteur est seule à le révéler. Citons un exemple : l'oxydation de l'hydrate ferreux par l'air le porte à l'état ferrique sans qu'on observe la moindre trace de peroxyde. Mais si on l'oxyde en présence d'arsénite de potassium

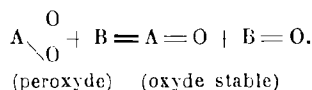
1. C'est-à-dire assez soluble dans le liquide pour y être abondant.

2. Mot commode pour désigner le corps qui s'oxyde spontanément en présence de l'oxygène libre : le mot accepteur désigne un corps inaltérable ou très lentement altérable par l'oxygène libre, mais qui *accepte* l'oxygène de certains oxydes.

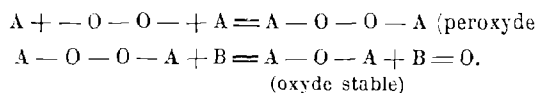
dissous, celui-ci fixe simultanément l'oxygène, et la quantité qu'il retient indique justement ce que le peroxyde hypothétique a perdu. — Des mesures de ce genre ont été faites sur des corps très divers. Ainsi le sulfite de sodium a été étudié de même avec un arsénite alcalin comme accepteur, l'oxyde cuivreux ammoniacal avec un sulfite, l'aldéhyde benzoïque avec l'indigo, etc. Elles ont conduit à un résultat d'une généralité inattendue : *Tous les autoxydateurs rendent active la moitié de l'oxygène qu'ils absorbent.* Ou encore : *tous les autoxydateurs rendent active une quantité d'oxygène exactement égale à celle qu'ils peuvent définitivement retenir.*

Comment interpréter ce résultat? Tous les faits connus nous conduisent à représenter la molécule d'oxygène libre comme composée de deux atomes. Chaque atome ayant deux valences, c'est-à-dire deux amorces de liaison, les deux atomes de la molécule d'oxygène sont entre eux doublement liés et c'est pour eux un état stable. La molécule d'oxygène ainsi conçue se représentera par $O = O$. Maintenant, pour qu'il y ait réaction avec d'autres corps, il faut que l'une au moins de ces liaisons se brise. On peut supposer qu'elles ne se brisent pas toutes les deux à la fois. On a alors, tout prêt à réagir, l'ensemble divalent — $O - O$ —. C'est cet ensemble qui se fixe tout d'abord sur l'autoxydateur. Si celui-ci a deux valences libres, c'est-à-dire deux amorces de liaison prêtes à surgir, il formera donc

le peroxyde $A \begin{matrix} \diagup O \\ | \\ \diagdown O \end{matrix}$. Mais d'une part la liaison simple $O - O$ est particulièrement fragile, d'autre part la liaison double $A = O$ est particulièrement solide. D'où il résulte qu'en présence d'un accepteur B, le peroxyde va se transformer :



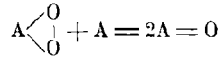
Le raisonnement est identique si l'autoxydateur n'a qu'une valence libre (ou un nombre impair), car il suffit de grouper les unités A par couples pour retrouver le même résultat :



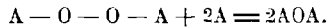
Et, d'une manière générale, on voit que si A conserve la moitié seulement de ce qu'il a pris, c'est qu'un atome d'oxygène seul peut s'attacher solidement là où deux atomes d'oxygène réunis n'étaient retenus que par un lien fragile.

* *

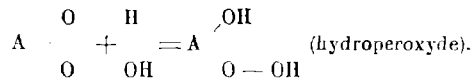
Il faut remarquer ici combien l'hypothèse atomique nous est utile. Quand nous voulons expliquer le partage égal de l'oxygène entre l'autoxydateur et l'accepteur, nous sommes amenés par une sorte de nécessité de langage à nous représenter un oxygène dédoublable, c'est-à-dire composé de couples d'atomes. Et la même image nous permet de concevoir, disons presque de prévoir la formation primaire du peroxyde puisqu'il résulte directement de l'addition en bloc de ces atomes encore accouplés. De plus, l'instabilité de ce peroxyde étant constatée, on voit très bien par quel mécanisme il peut disparaître. Tantôt c'est l'accepteur B qui l'attaque. Tantôt, à défaut d'accepteur, il réagit sur une nouvelle molécule A :



ou bien :



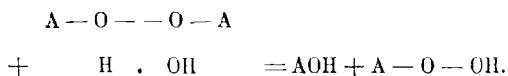
Maintenant nous allons nous laisser guider par cette image si suggestive¹ et prévoir les voies qui s'ouvrent encore à des réactions nouvelles. Très souvent l'oxydation est observée au sein d'un dissolvant, et ce dissolvant est presque toujours l'eau. Quel peut être le sort du peroxyde s'il se trouve au contact de l'eau? On sait que l'eau a une tendance à réagir sur les oxydes en donnant des hydrates ou hydroxydes. La molécule d'eau HOH se divise en fragments H et OH, et ces fragments s'insinuent partout où des amorcees de liaison deviennent libres. Le peroxyde à cause de la liaison fragile — O — O — est spécialement vulnérable. La liaison O — O se rompt :



Il se forme un hydroperoxyde. Dans le cas de l'autoxydateur divalent (c'est-à-dire à deux valences libres), on voit que cet hydroper-

1. L'hypothèse du peroxyde primaire a été pour la première fois formulée simultanément par Bach, et par Engler et Wild (1897).

oxyde est du même type que le peroxyde primitif. Mais dans le cas d'un oxydateur monovalent (c'est-à-dire à une valence libre), il n'en sera plus de même :



C'est un fait très important qui apparaît ici : le peroxyde se double en s'hydratant, et le résultat est : 1° l'hydrate AOH de l'oxyde stable A²O; 2° l'hydrate A — O — OH d'un peroxyde nouveau qui serait (2 A — O — OH — H²O), c'est-à-dire A²O³.

Le second peroxyde est plus stable que le premier puisqu'il lui succède. Si nous avons quelque chance d'en rencontrer un, ce sera donc celui-là. Ainsi, non contents de prévoir un peroxyde, ici nous en prévoyons deux. Voilà une conséquence inattendue de notre théorie. Nous devons la retrouver dans les faits d'expérience. Il y a en effet un autoxydateur monovalent qui la réalise d'une façon frappante, c'est le carbonate de cérium dissous avec un carbonate alcalin. Qu'on nous permette d'insister sur ce nouvel exemple qui nous servira plus loin à illustrer encore d'autres faits.

*
* *

Le cérium est un des éléments du groupe dit des « terres rares ». Il se trouve (avec ses congénères le lanthane, les didymes, l'yttrium, etc.), dans la monazite du Brésil, à l'état de phosphate associé au phosphate de thorium. Et c'est précisément un mélange artificiel d'oxyde de thorium (99 p. 100) et d'oxyde de cérium (1 p. 100) qui constitue le squelette incandescent du bec Auer. On connaît deux séries de sels de cérium : les sels séreux corres-

pondant à l'oxyde céreux Ce²O³ ou à l'hydrate $\text{Ce} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ et les sels

cériques, correspondant à l'oxyde cérrique Ce²O⁴ ou à l'hydrate

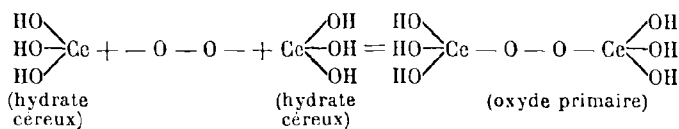
$\text{HO} - \text{Ce} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{HO} \end{matrix}$. En liqueur acide ou neutre, les sels céreux peuvent

devenir cérriques sous l'action de certains oxydants, mais l'oxygène libre les laisse inaltérés. Ils deviennent au contraire spontanément oxydables si on a soin de les dissoudre en liqueur alcaline, et sur

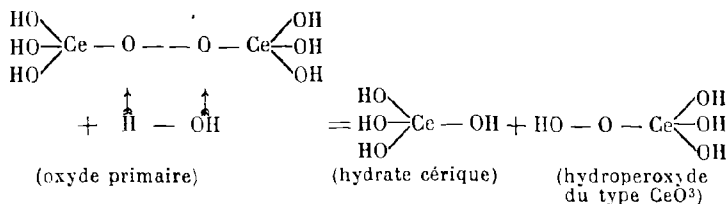
tout dans la solution d'un carbonate alcalin tel que le carbonate de potassium. On observe alors un phénomène curieux. Les sels cériques sont incolores, les sels cériques qui sont le terme stable de leur oxydation sont jaunes. Or, si l'on met la liqueur cérique au contact de l'air, on voit d'abord apparaître une coloration rouge sang; puis, cette teinte rétrograde lentement pour faire place à la couleur jaune définitive. Un tel phénomène révèle sans aucun doute la formation d'un peroxyde qui précède l'oxyde stable, et le carbonate cérique réalise un type parfait d'autoxydateur.

Quel est ce peroxyde? Si l'on oxyde le carbonate cérique en présence d'un accepteur (tel que l'arsénite alcalin) assez abondant pour empêcher l'apparition de la teinte rouge, on est sûr qu'il consomme bien tout l'oxygène actif et on détermine avec certitude la formule de l'oxyde primaire : *l'expérience lui assigne la formule Ce²O⁵*. D'autre part, on a réussi, en écartant toute trace d'accepteur et en réalisant les conditions les plus favorables à une oxydation rapide, à préparer le composé rouge, à l'isoler sous forme de cristaux et à en faire l'analyse. *C'est le carbonate d'un peroxyde de formule CeO³*. On va constater que ces faits concordent absolument avec nos prévisions.

En effet, l'oxyde cérique $\text{Ce} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ par son aptitude à devenir cérique $\text{HO} - \text{Ce} \begin{matrix} \diagup \text{OH} \\ \diagdown \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ se comporte comme un autoxydateur monovalent A. Appliquons-lui le schéma correspondant :



L'oxyde primaire Ce²O⁵H⁶ ou Ce²O⁵ + 3 H²O est bien du type Ce²O⁵. Mais l'eau le décompose :



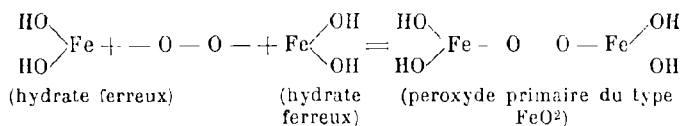
et du dédoublement résultent à la fois l'oxyde cérique CeO^2

représenté par l'hydrate $OH - Ce \begin{matrix} / OH \\ \backslash OH \end{matrix}$ et le second peroxyde

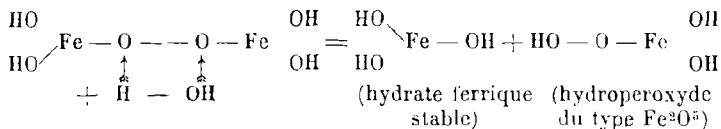
CeO^2 représenté par l'hydrate CeO^5H^4 . C'est le dernier, plus stable que l'oxyde primaire Ce^2O^3 , qui apparaît sous forme de composé rouge. D'ailleurs on voit que pour passer à l'état cérique, il doit céder à l'accepteur un atome d'oxygène, c'est-à-dire exactement la moitié de ce qui a été primitivement retenu. — Il ne nous manque plus maintenant, pour une vérification complète, que d'isoler à son tour le peroxyde primaire Ce^2O^3 . On n'a pas encore pu le saisir par l'autoxydation directe, mais il existe néanmoins, et dans d'autres circonstances on l'a vu apparaître¹.

*
* *

Le cas du cérium est jusqu'ici le seul où le mécanisme ait pu être analysé avec autant de précision. Mais si les oxydes hypothétiques échappent le plus souvent à nos moyens d'expérience, on va voir que la notion en est toujours utile et féconde. Reprenons l'exemple de l'hydrate ferreux. C'est encore un autoxydateur à une seule valence libre. Il doit donc, lui aussi, donner lieu à deux peroxydes successifs :



et ensuite :



Aucun de ces deux peroxydes n'a été isolé. Mais le premier FeO^2 nous est révélé par l'oxydation directe de l'hydrate ferreux en présence de l'accepteur arsénite de potassium. Considérons maintenant le second Fe^2O^3 . C'est le plus riche en oxygène. S'il ne résulte pas

1. Action de l'eau oxygénée en liqueur acide (Wyrouboff et Verneuil).

directement de l'oxydation par l'air, peut-être pourra-t-on le mettre en évidence en soumettant le sel ferreux à un oxydant plus énergétique. Nous sommes donc conduits à étendre les méthodes précédentes et à chercher si le composé ferreux qui transmet si aisément à un accepteur l'oxygène libre ne peut transmettre aussi l'oxygène cédé par un oxydant plus actif. — Ces recherches très délicates ont été faites¹. L'agent oxydant était tantôt l'acide chromique, tantôt le permanganate de potassium, tantôt l'eau oxygénée; l'accepteur était l'acide iodhydrique ou l'iodure de potassium. Soit l'eau oxygénée : on connaît sa réaction sur l'iodure de potassium, avec déplacement d'iode. En liqueur neutre, cette réaction est d'une lenteur extrême. Si on ajoute une certaine dose de sel ferreux, elle s'accélère aussitôt, puis elle s'arrête. A ce moment, le sel ferreux est transformé en sel ferrique; il a donc consommé pour sa part une certaine quantité d'oxygène qu'on peut aisément déterminer. En même temps il a provoqué l'oxydation contiguë de l'iodure de potassium, et l'oxygène consommé de ce chef correspond exactement à l'iode libéré. Or, l'expérience a montré que pour 2FeO transformés en Fe^2O^3 (ou pour deux molécules d'hydrate ferreux transformées en hydrate ferrique) il y avait justement deux atomes d'oxygène consommés par l'iodure. Par suite tout porte à croire que l'oxyde ferreux 2FeO a d'abord formé le peroxyde Fe^2O^5 pour abandonner ensuite 2O à l'accepteur ioduré. L'acide chromique, et le permanganate de potassium ont donné le même résultat que l'eau oxygénée. — *Ainsi se confirme par des faits nouveaux la notion du peroxyde Fe^2O^5 .* Ainsi nos hypothèses se rejoignent et se consolident. En même temps elles se justifient en ouvrant à nos recherches tout un domaine nouveau et inconnu.

*
* *

Dans tout ce qui précède il y a un fait qui domine, c'est l'importance des réactions couplées. Leur enchaînement nous avertit du mécanisme de chacune d'elles et l'accepteur est le lien qui nous permet de saisir l'autoxydateur dans ses transformations successives. Nous ferons remarquer que jusqu'ici l'accepteur a toujours été choisi de telle sorte que son action très énergique sur le peroxyde,

1. Manchot (1902).

devenait nulle sur l'oxyde stable. $AO^2 + B$ dans $AO + BO$. Mais AO résiste à une action ultérieure de B . Aussi l'autoxydateur A s'épuise à transporter l'oxygène sur B , car chaque molécule A qui réagit devient AO , oxyde inerte, et se trouve mise hors d'usage. Il en serait autrement si l'accepteur B était capable de réduire AO lui-même en régénérant la molécule A . Alors A pourrait transmettre l'oxygène sans jamais s'user. — Ce second type de réaction n'est pas rare. On le réalise par exemple avec les sels de cérium, et l'expérience suivante permet d'illustrer d'une façon très nette les deux modes d'oxydation provoquée. Préparons à l'abri de l'air la solution incolore du carbonate céreux dans le carbonate de potassium. C'est l'autoxydateur. Partageons-le entre trois flacons a , b , c . Le flacon a ne reçoit pas d'autre réactif. En b nous ajoutons de l'arsénite de potassium, en c du glucose. Agitons-les simultanément. Dans les trois flacons apparaît la coloration rouge dont nous avons déjà parlé. Cessons d'agiter; dans les trois flacons on la voit rétrograder et disparaître. A ce moment les liquides a et b sont devenus et demeurent jaunes; le liquide c au contraire est incolore. — La signification de ces faits n'est pas douteuse. Dans les trois flacons nous avons vu se former tout d'abord le peroxyde qui se révèle par son dérivé rouge percérique (CeO^3). En b le sel percérique oxyde rapidement l'arsénite et atteint l'état cérique jaune où il doit forcément demeurer. En a le sel percérique oxyde lentement l'excès de sel céreux qui sert lui-même d'accepteur, et le résultat est encore l'état cérique stable. En c le phénomène est tout différent. Le glucose exerce une action plus lente que celle de l'arsénite, mais beaucoup plus profonde, elle ramène la liqueur percérique à l'état de sel céreux incolore. Aussi on peut agiter de nouveau le flacon c ; la coloration rouge y va reparaître pour disparaître encore quand on cessera d'agiter. La solution de glucose sans addition de sel de cérium ne pourrait pas (ou ne pourrait qu'avec une extrême lenteur) fixer de l'oxygène. Mais ici le sel céreux va servir d'intermédiaire, céder au glucose tout l'oxygène qu'il absorbe, et, sans cesse régénéré par lui, continuer indéfiniment son œuvre oxydante. On voit d'après cela qu'il suffira d'une très petite quantité de sel de cérium pour transformer des quantités considérables et peut-être illimitées de glucose.

*
**

Ceci rappelle tout à fait les actions dites de *contact* ou de *catalyse*, si importantes dans la pratique industrielle. Ainsi on voit la mousse de platine déterminer par sa seule présence, et sans subir de changement visible, l'oxydation incessante du gaz sulfureux par l'air. Par raison d'analogie, nous croirons maintenant que la mousse de platine subit en réalité une altération transitoire, trop courte pour qu'on puisse la surprendre. Nous supposerons que le métal passe à chaque instant, comme les sels céreux, à l'état de peroxyde¹, et que ce peroxyde aussitôt formé, avant même qu'on ait pu le saisir, cède au gaz sulfureux tout son oxygène. Et nous étendrons cette explication à tous les cas analogues.

L'exemple de l'autoxydateur céreux nous conduit à d'autres conséquences. Mélangeons un peu de carbonate céreux à une grande masse d'arsénite et donnons le contact de l'air; l'oxydation de l'arsénite commence et bientôt s'arrête, car l'oxydateur céreux dès qu'il devient cérique est frappé d'inertie. Mais ajoutons maintenant la quantité de glucose capable de réduire ce sel cérique. Le glucose, en le ramenant à l'état céreux, réveille aussitôt son activité oxydante : une nouvelle portion d'arsénite est oxydée, et si des doses nouvelles de glucose sont incessamment apportées, le sel de cérium pourra fixer l'oxygène sur une quantité indéfinie d'arsénite. Ainsi une oxydation induite illimitée (celle du glucose) peut entraîner une autre (celle de l'arsénite) et il suffit, pour les rendre possibles toutes les deux, d'une trace de matière active (le sel de cérium) qui persiste sans s'user.

*
**

Ces transformations, qui se poursuivent infatigablement sous l'influence d'un excitateur caché, présentent un intérêt particulier; elles simulent les phénomènes de la vie. Aussi est-ce le moment de nous souvenir que nous respirons dans l'oxygène, et de nous demander si les oxydations qui se produisent dans les organismes vivants ne sont pas des réactions du même ordre que les précé-

1. Malheureusement il est impossible de découvrir la formule de ce peroxyde hypothétique qui ne laisse aucune trace.

dentes. — L'oxyhémoglobine que transporte le sang artériel est incapable à elle seule d'effectuer les oxydations qui s'accomplissent en réalité dans les tissus. Il y a donc lieu de chercher des intermédiaires et de démêler l'enchaînement des réactions couplées. Personne ne doutera que cette tâche soit difficile. On a vu par les exemples précédents comment les réactions simples étudiées dans le laboratoire peuvent être composées entre elles pour produire les apparences les plus diverses. Qu'on imagine maintenant l'incertitude des observations dans un milieu aussi hétérogène et aussi compliqué qu'un organisme vivant! — Malgré cela on a pu déceler dans les organes des animaux certains excitateurs d'oxydation dont les propriétés se conservent et se manifestent en dehors de la matière vivante. Ainsi on a pu extraire du rein et du poumon une sorte de ferment soluble, capable de transmettre l'oxygène de l'air à un accepteur tel que l'aldéhyde salicylique. Il y a encore loin de ce résultat jusqu'à expliquer les oxydations intracellulaires, et, cependant, c'est un indice de grande valeur. Cet indice se précise davantage quand on examine les végétaux. Là, on a pu isoler avec certitude¹ et analyser dans son action, au moins une diastase oxydante, celle qui transmet l'oxygène aux phénols et aux tannins. C'est par son étude que nous terminerons cet exposé car elle nous ramènera justement à un type connu d'autoxydateur.

* *

Le suc de l'arbre à laque du Japon est une matière crémeuse blanche qui se transforme au contact de l'air en un vernis dur et noir.

On peut en séparer deux produits principaux, l'un est un phénol, le laccol, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, l'autre est une matière albuminoïde complexe, la laccase, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. L'émulsion blanche du laccol dans l'eau résiste à l'oxygène libre. La solution incolore de laccase est également inaltérable. Mais si on ajoute au laccol une très petite quantité de laccase et qu'on l'agite à l'air, on le voit aussitôt s'oxyder et brunir. La laccase est donc un excitateur d'oxydation. Mais son action est limitée aux accepteurs phénoliques, et surtout aux poly-

1. Cette découverte est due à M. Gabriel Bertrand, qui a donné à ces diastases le nom d'oxydases.

phénols tels que l'hydroquinone, la pyrocatéchine, le pyrogallol et les tannins.

Cette action paraît d'abord très mystérieuse. Elle s'éclaire de la façon suivante : si on analyse les cendres de la laccase, on y trouve un peu d'oxyde manganique. D'autre part, si on essaie de purifier la laccase par des précipitations successives (au moyen de l'alcool), en même temps qu'on voit croître son activité, on voit croître aussi sa teneur en manganèse. D'ailleurs, on retrouve la laccase dans un grand nombre de végétaux à des degrés différents d'activité : partout où elle est peu active, elle est pauvre en manganèse et il suffit de lui en donner une trace à l'état de sel pour lui communiquer aussitôt une activité très grande. Bien plus, les sels de manganèse par eux-mêmes, et sans addition étrangère, peuvent simuler les propriétés de la laccase et provoquer l'oxydation de l'hydroquinone. On remarque toutefois qu'ils sont d'autant plus actifs que leur acide est plus faible. Enfin on obtient une activité considérable si l'on dissout un sel de manganèse en milieu alcalin au moyen d'un adjuvant tel que l'albumine qui empêche la précipitation de l'oxyde. — Tous ces faits rapprochés nous donnent l'explication du phénomène. L'autoxydateur apparaît ici clairement, c'est l'hydrate manganoux. Libre ou faiblement combiné, il absorbe l'oxygène de l'air et se peroxyde. Mais le peroxyde réagit si bien sur l'accepteur phénolique qu'il lui abandonne tout l'oxygène absorbé, et se retrouve bientôt à l'état manganoux initial. Alors le même jeu de réactions recommence, et se poursuit indéfiniment.

Ainsi se trouve réalisé dans la nature le même mode d'oxydation que nous avons observé pour le glucose au contact du cérium et qu'on observe dans le laboratoire sur un certain nombre d'exemples analogues. — Devons-nous croire que toutes les oxydations en milieu vivant s'expliqueront par des mécanismes de ce genre? Faut-il espérer qu'on découvrira dans toutes les diastases oxydantes (ou oxydases) un composé minéral actif comme l'oxyde de manganèse? Nous ne saurions le dire. Mais ce que nous pouvons affirmer, c'est que ces diastases sont des autoxydateurs, et que dans leur action les peroxydes jouent un rôle.

*
*

Nous terminerons là cette étude. Elle a suffi, nous l'espérons, pour convaincre le lecteur que le phénomène de l'oxydation, qu'on

crovait autrefois si bien connaître, n'est pas un phénomène simple. Aussi est-il prudent de nous défier de la simplicité; nous la désirons trop, nous y sommes trop à l'aise et nous croyons trop facilement la rencontrer dans les faits. Sans doute, on avait une vue simplifiée des choses en se bornant à considérer les espèces chimiques dans ces formes rigides où elles s'arrêtent et se fixent à la suite de leurs réactions mutuelles. Mais connaître la matière au repos, ce n'est pas assez la connaître. Il faut la voir en travail, il faut la surprendre dans les états instables qui sont les stades nécessaires de ses transformations. — Les groupements de corps qu'on appelle matière vivante réalisent justement les milieux les plus propres à multiplier ces états instables et à prolonger leur durée. Aussi sont-ils le siège de réactions incessantes, et quand ces réactions prennent fin, c'est qu'un groupement a trouvé la stabilité dans la mort. Étudier les mécanismes des réactions, explorer le domaine de l'instabilité, c'est donc préparer l'analyse des conditions mêmes de la vie.