

D' ACHALME

DIRECTEUR DE LABORATOIRE A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES

Les Edifices physico-chimiques

TOME II

II

LA MOLÉCULE

ÉQUILIBRES ET RÉACTIONS CHIMIQUES

DESSINS A LA PLUME DE
M. RAOUL LECLERC, ARCHITECTE DIPLOMÉ DU GOUVERNEMENT



DONATIA
f. Gabriela H. Chaborski

PAYOT, PARIS

LES ÉDIFICÉS PHYSICO-CHIMIQUES

TOME II

LA MOLÉCULE

ÉQUILIBRES ET RÉACTIONS
CHIMIQUES

1956

LES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

Dans cette œuvre, absolument originale et nouvelle, l'auteur, partant de quelques postulats très accessibles, cherche à pénétrer la structure intime du monde extérieur et à en donner une représentation concrète, permettant une explication rationnelle des phénomènes chimiques et biologiques.

Cette série comprendra sept volumes qui paraîtront dans un court délai :

- Tome I. — L'ATOME. — SA STRUCTURE, SA FORME. (*Paru.*)
- Tome II. — LA MOLÉCULE. ÉQUILIBRES ET RÉACTIONS CHIMIQUES.
- Tome III. — LA MOLÉCULE MINÉRALE.
- Tome IV. — LA MOLÉCULE ORGANIQUE.
- Tome V. — LA MOLÉCULE VIVANTE.
- Tome VI. — LES ÊTRES VIVANTS.
- Tome VII. — L'HOMME.

Inw. 2 9998

~~Inw. A. 52.302~~

D^r ACHALME

DIRECTEUR DE LABORATOIRE A L'ÉCOLE DES HAUTES ÉTUDES

LES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

TOME II

342112

LA MOLÉCULE

ÉQUILIBRES ET RÉACTIONS CHIMIQUES

AVEC DES DESSINS A LA PLUME DE
M. RAOUL LECLERC
ARCHITECTE DIPLOMÉ DU GOUVERNEMENT



9998

PAYOT & C^{IE}, PARIS
106, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1922

Tous droits réservés.

BIBLIOTECA CENTRALA UNIVERSITARA
BUCURESTI
COTA 29998

1961

B.C.U. Bucuresti



C32666

PC 394/06

6230

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation
réservés pour tous pays.
Copyright 1922, by Payot & Cie.

AVANT-PROPOS DU DEUXIÈME VOLUME

Dans le premier volume de cet ouvrage, nous avons cherché à réaliser une représentation objective des atomes chimiques. Pour la compréhension des molécules, il est nécessaire de résumer ici, en quelques lignes, les résultats auxquels nous a fait parvenir cette étude, dans laquelle nous nous sommes efforcés de serrer les réalités du plus près possible.

L'atome chimique est un agrégat d'unités de matières, sphériques de forme, et unies entre elles par un ciment électronique. L'unité de matière correspond en même temps à l'unité d'électricité positive et la valeur absolue de sa charge est sensiblement la moitié de celle de l'électron, unité d'électricité négative.

Les différentes charges électriques se neutralisent dans l'atome dont la stabilité est ainsi due à des forces électrostatiques : toutefois cette neutralisation n'est pas complète et il reste toujours un excès de charge positive. Cet excédent, correspondant à une ou plusieurs unités de matière, a pour manifestation les phé-

nomènes que, par abstraction, on a appelé les phénomènes de valence.

Le nombre des unités de matière est égal à celui qui exprime le poids atomique. Le nombre des électrons constitutifs est égal à la moitié du poids atomique, diminué du chiffre représentant la valence maxima. La neutralité des agrégats secondaires (molécules) est liée à l'adjonction d'électrons extra ou interatomiques.

Les atomes, auxquels on ne peut refuser une forme géométrique à trois dimensions, s'accolent entre eux par leurs faces, et non par leurs sommets comme la stéréochimie l'a admis jusqu'à ce jour dans ses représentations. Le rôle chimique de ces surfaces de combinaison est important et leur similitude détermine chez les atomes des propriétés communes, permettant un classement naturel.

Les familles d'atomes présentent entre elles des relations numériques que l'on peut ramener à deux lois principales : une loi d'écart suivant laquelle le poids atomique de chaque atome d'une famille présente avec le poids atomique de l'atome plus lourd de la même famille un écart numérique à peu près fixe et une loi de périodicité, (loi de Mendéléeff), suivant laquelle les corps simples, rangés par nombres ordinaux, alternent régulièrement de manière à se

grouper périodiquement en familles, correspondant à une communauté de propriétés physico-chimiques.

A l'aide de ces notions fort simples, nous pensons avoir montré qu'il est possible de donner pour chaque atome de corps simple, une représentation satisfaisante, évoquant son poids atomique, sa valence, et ses affinités chimiques. Nous espérons, dans ce second volume et surtout dans les deux suivants, démontrer expérimentalement l'utilité, et par cela même, la vraisemblance de ces représentations.

A la fin de cet avant-propos, nous devons nous expliquer sur une abstention que nous ont reprochée quelques-uns de nos lecteurs et de nos amis. Ces derniers n'ont pas retrouvé dans notre volume sur l'atome certains arguments venant à l'encontre d'autres hypothèses sur la structure atomique et particulièrement du système planétaire infiniment petit qui porte le nom, un peu usurpé, d'atome de Bohr. Nous leur avons développé oralement ces arguments et ils leur avaient semblé péremptoires.

Il est certain que nous ne nous sommes jamais senti aucun goût à mêler aux études des sciences de la nature, des discussions académiques, fussent-elles agrémentées de considérations métaphysiques, mathématiques, voire même astronomiques. Mais là n'est pas cause de notre réserve. Nous avons mieux

aimé laisser parler les faits. A la fin de cet ouvrage, si nous avons pu, grâce à quelques hypothèses sur la constitution de la matière, expliquer quelques-uns et représenter l'ensemble des phénomènes chimiques, physiques et biologiques que nous avons entrepris d'exposer, nous demanderons, comme question préalable, à toute autre théorie, — fût-elle ou non favorisée par la mode, — de faire également un essai de systématisation générale. Si, comme nous le croyons et comme il est, dès maintenant, évident en ce qui concerne la théorie de Bohr, il est impossible à leurs auteurs de donner une représentation satisfaisante des molécules et des réactions, même les plus simples, la question sera jugée sans avoir besoin d'être plaidée : ce sera toujours l'économie de quelques discussions stériles.

CHAPITRE PREMIER

LA MOLÉCULE

La notion de molécule.

Nous avons vu dans le volume précédent les raisons pour lesquelles il convient d'assigner aux atomes une charge positive ; or, dans le monde ambiant, il est facile de constater que ce que nous appelons la matière est, dans les conditions normales, électriquement neutre. Les atomes, en raison de leurs propriétés électrostatiques, forment donc des agrégats de second ordre par leur union avec des électrons. C'est à ces agrégats électriquement neutres que l'on a donné le nom de molécules. La neutralité des molécules gazeuses est en effet hors de conteste, les gaz se comportant, d'une manière générale, comme des isolants parfaits.

La notion exacte de la molécule, distincte de celle de l'atome, est surtout due à Ampère ; elle a été développée par Gaudin. Elle peut être déduite des lois de Gay-Lussac et du principe d'Avogadro-Ampère qui se rapportent aux composés gazeux.

Lois de Gay-Lussac.

Gay-Lussac avait observé expérimentalement que, à

une pression déterminée, la densité d'un gaz varie avec la température d'une façon qui est indépendante de la nature même du gaz, c'est-à-dire que le coefficient de dilatation est le même pour tous les gaz ; il est égal à $\frac{1}{273}$.

Depuis plus d'un siècle, Boyle et Mariotte avaient déjà établi que la densité d'un gaz, à température fixe, est proportionnelle à la pression.

A ces considérations physiques, Gay-Lussac ajouta en 1805 une loi chimique de la plus haute importance connue sous le nom de loi de Gay-Lussac ou des volumes. Elle a été énoncée ainsi : *lorsque deux gaz ou deux vapeurs se combinent, ils s'unissent toujours suivant des rapports volumétriques simples.*

Les volumes des gaz ou vapeurs, ainsi que le volume gazeux de la combinaison sont toujours dans un rapport simple.

Par exemple, un volume de chlore s'unit à un volume d'hydrogène pour donner deux volumes de gaz chlorhydrique ; un volume d'oxygène s'unit à deux volumes d'hydrogène pour former deux volumes de vapeur d'eau.

Ces différentes lois des gaz ne sont pas absolument rigoureuses ; elles représentent plutôt une limite vers laquelle tendent les phénomènes observés. Les gaz qui s'y conforment complètement ont été désignés sous le nom de gaz parfaits.

Hypothèse d'Avogadro.

Les lois si simples de Gay-Lussac éveillèrent l'attention des physiciens qui cherchèrent à en déduire des hypo-

thèses sur la constitution de la matière. C'est en se basant sur elles qu'Avogadro, physicien italien, émit en 1811, dans le Journal de physique, la célèbre hypothèse qui porte son nom.

« Gay-Lussac, dit-il (p. 58), a fait voir que les combinaisons des gaz entre eux se font toujours selon des rapports très simples en volume ; mais les rapports des quantités de substance dans les combinaisons ne paraissent devoir dépendre que des nombres relatifs des molécules qui se combinent... Il faut donc admettre qu'il y a aussi des rapports très simples entre les volumes des substances gazeuses et le nombre des molécules simples ou composées qui les forment. L'hypothèse qui se présente la première à cet égard et qui même paraît la seule admissible est de supposer *que le nombre des molécules intégrantes dans les gaz quelconques est toujours le même à volume égal ou est toujours proportionnel aux volumes...* En partant de cette hypothèse, on voit qu'on a le moyen de déterminer très aisément les masses relatives des molécules des corps et le nombre relatif de ces molécules dans les combinaisons... »

Telle est l'hypothèse d'Avogadro qui s'est montrée exceptionnellement féconde ; mais, si l'on doit reconnaître à Avogadro le mérite de l'avoir formulée le premier comme hypothèse, c'est Ampère qui, ignorant le travail d'Avogadro et s'appuyant sur des considérations purement physiques, la dilata et la transpara des gaz, la développa rationnellement en montrant que son degré de probabilité approche de la certitude. Il montra que, dans les gaz, les particules sont placées à des distances très

grandes relativement aux dimensions propres des particules, qu'à ces distances les forces d'affinité et de cohésion résultant de leur nature chimique n'ont plus d'action sensible, de sorte que ces distances ne dépendent que de la température et de la pression et *qu'à des températures et des pressions égales, les particules de tous les gaz, soit simples, soit composés, sont placées à la même distance les unes des autres. Le nombre des particules est, dans cette supposition, proportionnel au volume des gaz.*

Constante d'Avogadro.

Un même volume de divers gaz (gaz simples ou composés, vapeurs) contiendra donc toujours le même nombre de molécules. On comprend l'importance de la fixation de ce nombre qui constitue une des plus intéressantes constantes de toute la physique.

Il fallait d'abord déterminer le volume dont on se proposait de dénombrer les molécules. Pour que la constante soit générale et puisse s'appliquer aux masses, on a choisi le volume occupé par une molécule-gramme, c'est-à-dire par la masse de ce corps qui, à l'état de gaz ou de vapeur, occuperait le même volume que 32 grammes d'oxygène ou 2 grammes d'hydrogène. A 760 et à 15°, ce volume est sensiblement de 22 litres 400 centimètres cubes. On a désigné par N le nombre de molécules contenues dans ce volume. C'est la constante ou le nombre d'Avogadro.

Nous ne pouvons ici retracer les différentes méthodes employées par les physiciens pour déterminer ce nombre. Il suffit de dire qu'elles ont donné des résultats à un tel point concordants qu'elles établissent l'hypothèse d'Avogadro.

gado-Ampère comme un principe absolument démontré. Malgré la diversité des phénomènes qui ont fait l'objet de déterminations, on est parvenu en effet non seulement à déterminer l'ordre de grandeur auquel ce nombre appartient, mais encore à restreindre considérablement les écarts. Le tableau suivant est emprunté à Jean Perrin qui a été un des savants ayant le plus contribué à établir l'existence de la molécule sur des bases réelles, par les expériences si ingénieuses et les mesures si précises qu'il a faites sur le mouvement brownien ; nous aurons du reste à revenir sur ses travaux dans l'étude que nous consacrerons à ce phénomène (voir Chimie biologique, tome V).

Viscosité des gaz. Équation de Van der Waals.	62	
Mouvement brownien.	{ Répartition des grains.	68,3
	{ Déplacements.	68,8
	{ Rotation.	65
	{ Diffusion.	69
Répartition des molécules	{ Opalescence critique.. . . .	75
	{ Couleur bleue du ciel.	60
Spectre du corps noir.	64	
Charge des sphérules dans un gaz.	68	
Radioactivité.	{ Charges projetées.. . . .	62,5
	{ Hélium engendré.. . . .	64
	{ Radium disparu.	71
	{ Énergie rayonnée.	60×10^{22}

Électrons interatomiques.

Nous venons de voir que la molécule est électriquement neutre, puisque, par définition, cette neutralité est une de ses principales propriétés. D'autre part nous avons montré que l'on pouvait considérer la valence comme l'excès de la charge positive inhérente à tout agrégat de premier ordre (atome). Il en résulte de toute

évidence que la neutralité de la molécule ne peut être établie que par l'adjonction aux atomes qui la composent d'une certaine quantité d'électricité négative c'est-à-dire par un certain nombre d'électrons.

Ceux-ci peuvent être dans certains cas adhérents par leurs deux pôles au même atome, ce sont les électrons extra-atomiques que nous avons signalés dans la molécule des gaz rares, des halogènes, de l'oxyde de carbone, etc... (fig. 1 et 2).

Mais le plus souvent l'électron est fixé par un de ses



Fig. 1.
Molécule
d'oxyde de carbone.



Fig. 2.
Molécule
d'hélium.



Fig. 3.
Molécule
d'hydrogène.



Fig. 4.
Molécule
d'eau.

pôles à un atome et par l'autre à un second atome établissant ainsi entre les deux atomes une sorte de liaison élastique de nature électrostatique (fig. 3 et 4).

On est donc amené, pour concevoir la molécule la plus simple comme celle de l'hydrogène, à reconnaître la nécessité des électrons interatomiques comme une conséquence naturelle de la neutralité de la molécule opposée à la charge positive de l'atome ; le nombre des électrons qui rétabliront cette neutralité sera forcément égal à la demi-somme des valences totales des atomes formant la molécule.

C'est ainsi que la notion abstraite de valence est remplacée par la notion concrète d'électrons interatomiques. Voyons si cette transformation nous rend plus accessible un certain nombre de faits inséparables de l'idée de valence.

L'électrolyse.

Au premier rang, se trouve l'électrolyse, puisque nous savons qu'à la valence chimique correspond la valence électrique, c'est-à-dire qu'un atome ou un radical bivalent

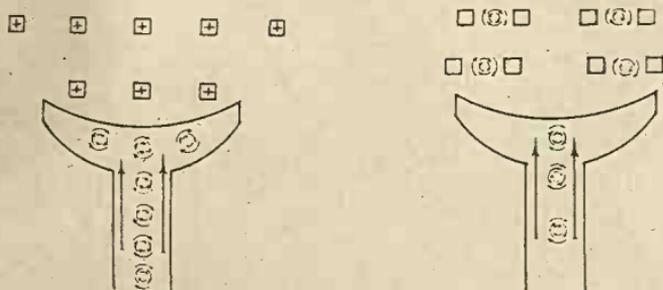


Fig. 5:

A gauche : huit ions positifs monovalents sont attirés par la cathode contenant des électrons en excès.

A droite : quatre molécules neutres sont constituées par l'union deux à deux des huit ions positifs et de quatre électrons interatomiques empruntés à la cathode.

porte deux charges positives ou négatives, un atome ou un radical trivalent, trois charges, et ainsi de suite.

Rien de plus simple que de concevoir objectivement ce qui se passe à chaque pôle d'après la théorie des électrons interatomiques. Comme nous le verrons plus loin, la molécule des électrolytes se rompt, sous l'influence de la dissolution, en deux fragments électriquement chargés, l'un positivement, l'autre négativement. Ce sont les ions.

32666



La charge positive de l'un est due à ce que le pôle de l'un des électrons ou de plusieurs électrons interatomiques s'est détaché de lui et que l'autre fragment a entraîné avec lui ces électrons dont l'excès constitue la charge négative.

Les ions positifs sont attirés par la cathode où les électrons du conducteur sont en abondance et soumis à une certaine pression (voltage). Un ou plusieurs de ces électrons sont détachés du conducteur par les ions positifs et de nouvelles molécules neutres sont ainsi reconstituées (fig. 5).

Le phénomène inverse se produit au pôle positif qui est caractérisé électriquement par une raréfaction des

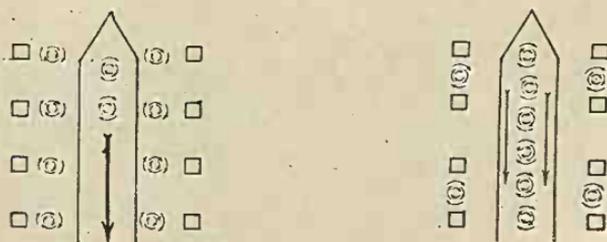


Fig. 6.

A gauche : huit ions négatifs monovalents sont attirés par l'anode où les électrons sont rarifiés.

A droite : quatre molécules neutres sont constituées par l'union deux à deux des huit ions positifs à l'aide de quatre électrons interatomiques ; les quatre électrons en excès sont absorbés par l'anode.

électrons formant à ce niveau une véritable aspiration. *Les ions négatifs sont attirés en raison de leur charge et un ou plusieurs de leurs électrons interatomiques pénètrent dans le conducteur de manière à rétablir la neutralité électrique de la molécule (fig. 6).*

Tel est le schéma de l'électrolyse, bien qu'en pratique, en raison de l'activité chimique de ces débris de molécules chargés, que l'on appelle ions, ou de réactions

propres aux molécules nouvellement formées, les phénomènes soient plus complexes. Ces réactions secondaires

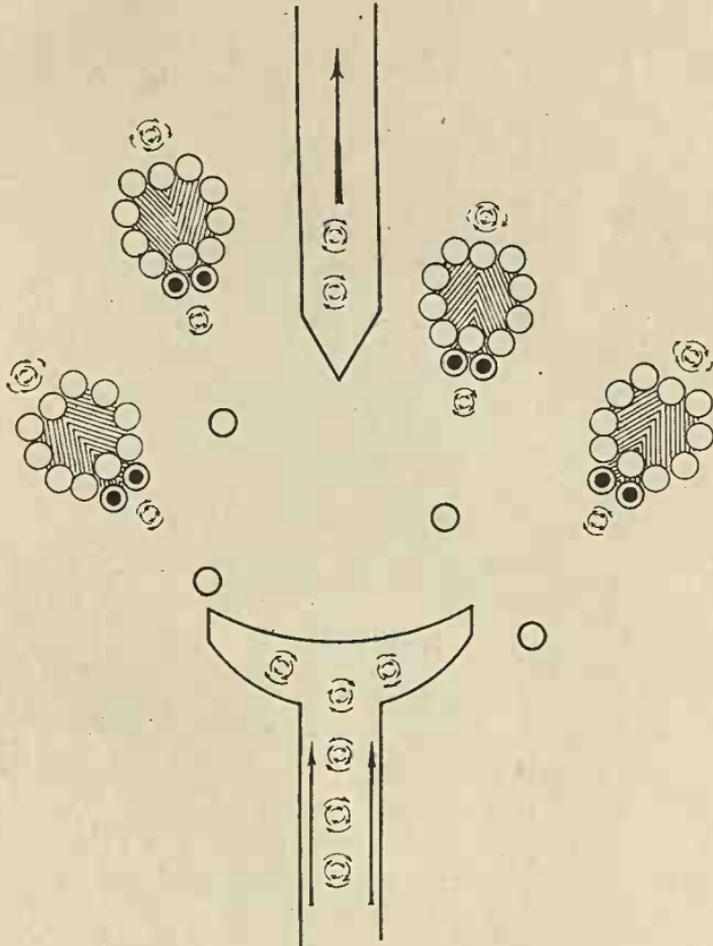


Fig. 7. — Première phase de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.
La solution contient des ions positifs d'hydrogène et des ions négatifs de chlore.
Les électrons sont en excès dans la cathode et sont raréfiés dans l'anode.

se produisent au voisinage des électrodes. Examinons quelques exemples.

Prenons d'abord le cas le plus simple : l'électrolyse de

l'acide chlorhydrique. Au pôle négatif, deux atomes d'hydrogène, deux ions $\overset{+}{\text{H}}$ fixent un électron de la cathode et forment une molécule d'hydrogène qui se dégage. Au pôle positif un ion négatif de chlore $\overline{\text{Cl}}$ cède son électron à l'anode et s'unit aussitôt à un autre ion négatif; de cette réunion résulte une molécule de chlore gazeux (fig. 7 et 8).

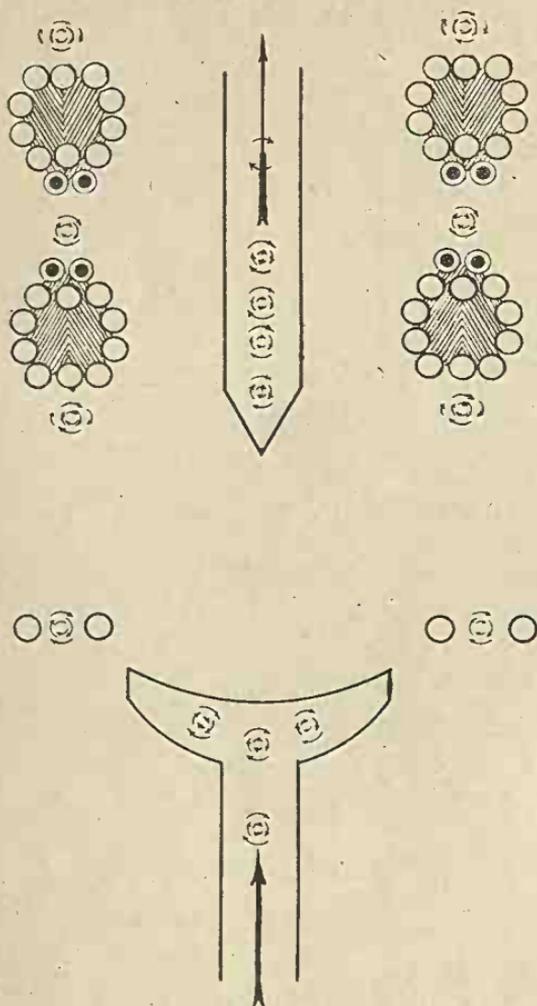


Fig. 8. — Deuxième phase de l'électrolyse de l'acide chlorhydrique.

Les molécules d'hydrogène se dégagent au pôle négatif; les molécules de chlore se dégagent au pôle positif. L'équilibre électronique est rétabli dans les conducteurs.

L'électrolyse de l'acide sulfurique est un peu plus compliquée. Les deux ions $\overset{+}{\text{H}}$ se rendent à la cathode comme dans le cas pré-

cedent pour former de l'hydrogène. Quant à $\overline{\text{SO}}_4$, ion positif divalent, il s'unit à une molécule d'eau, tout en

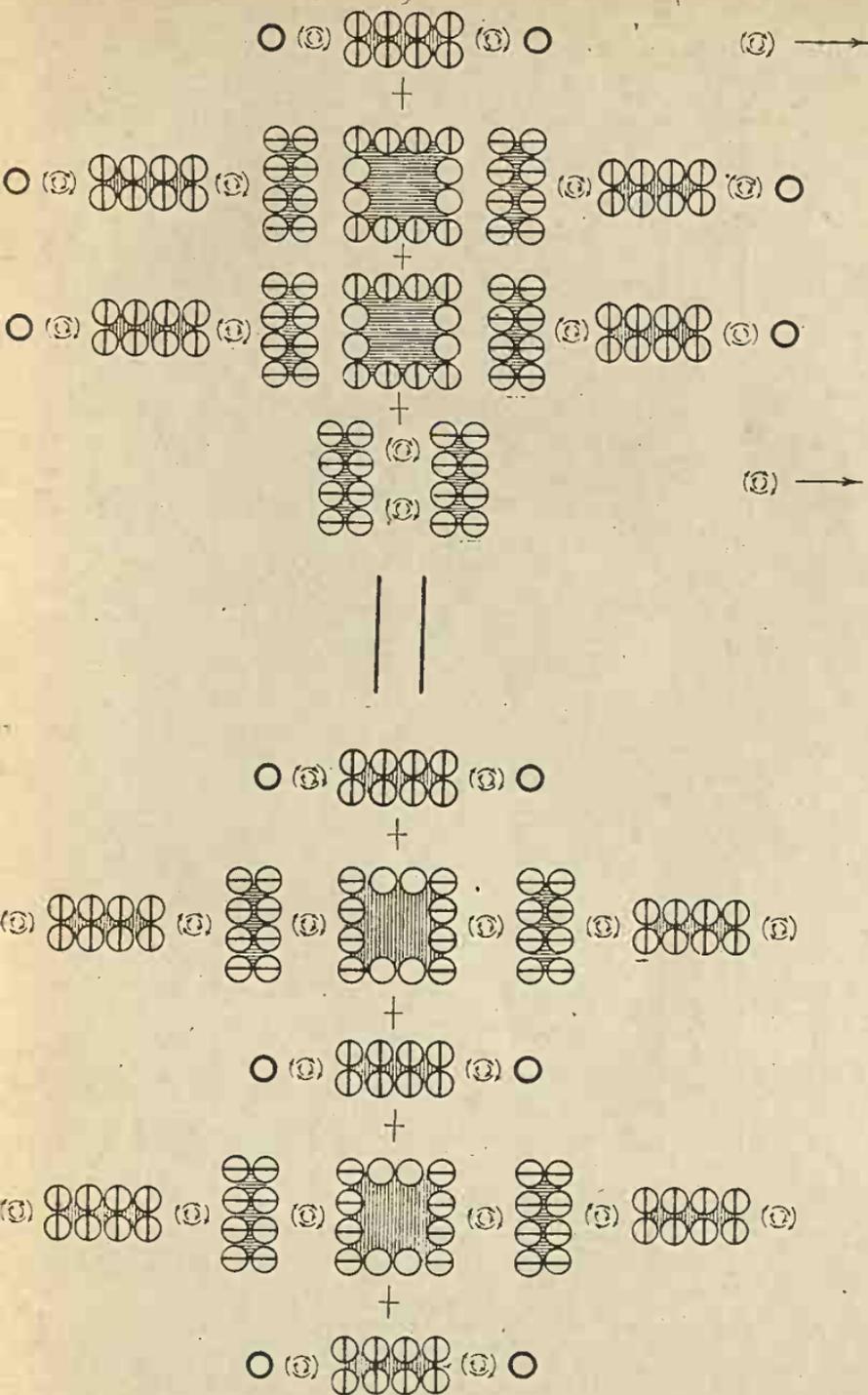


Fig. 9. — Réaction se passant à l'anode dans l'électrolyse de l'acide sulfurique.

Deux ions négatifs bivalents SO_4^{2-} s'unissent à deux molécules d'eau et donnent naissance à une molécule d'oxygène qui se dégage et à deux molécules d'acide sulfurique SO_3H_2 .
 Deux électrons devenus libres passent dans l'anode.

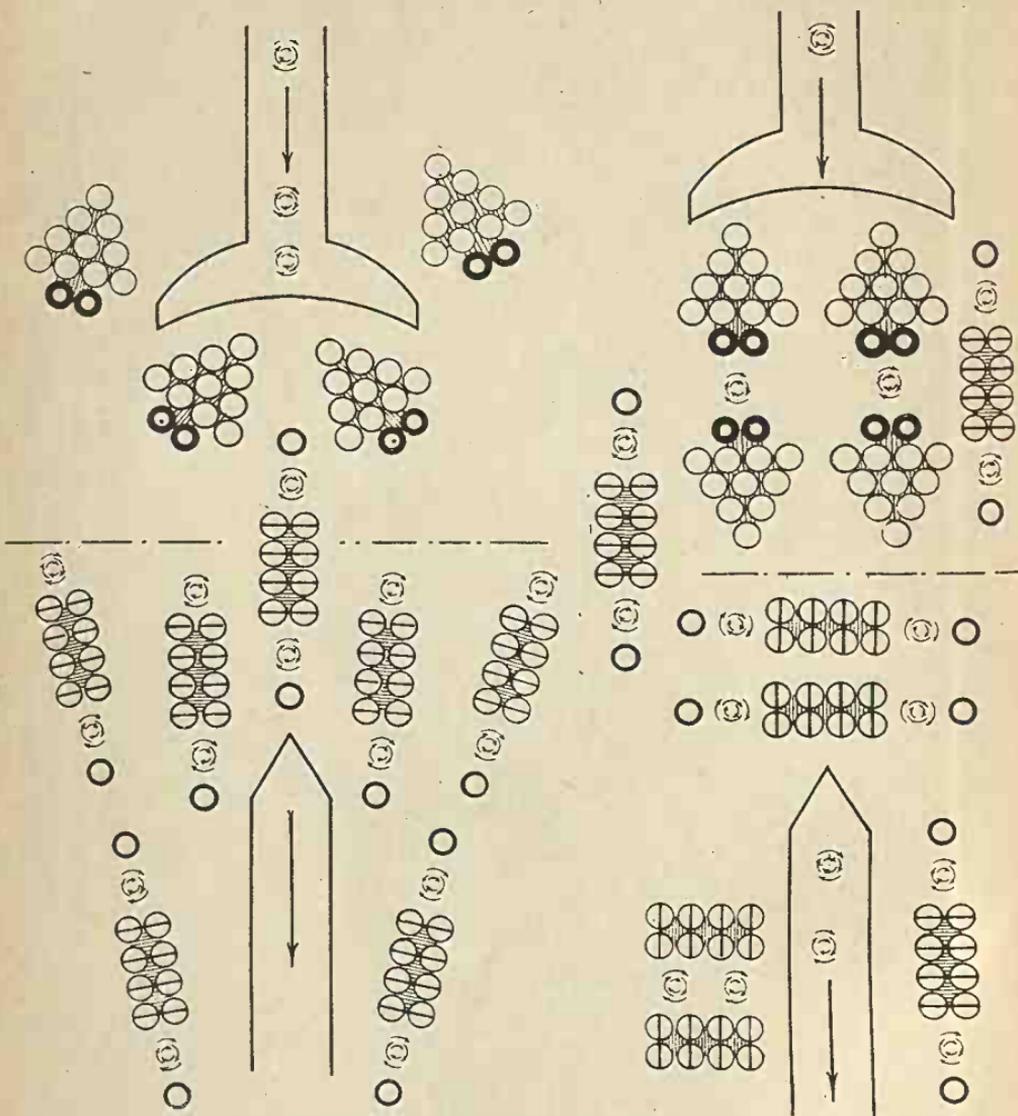


Fig. 10. — Électrolyse de la soude.

De gauche à droite. — 1^{re} phase. Solution ionisée de soude. Quatre ions positifs de sodium, quatre ions négatifs d'hydroxyle $\overline{\text{HO}}$, trois molécules d'eau.

2^e phase. Au pôle négatif, deux molécules de sodium métallique se forment au dépens de deux électrons empruntés à la cathode.

Au pôle positif, une molécule d'oxygène se dégage. Il se forme deux molécules d'eau et deux électrons sont absorbés par l'anode.

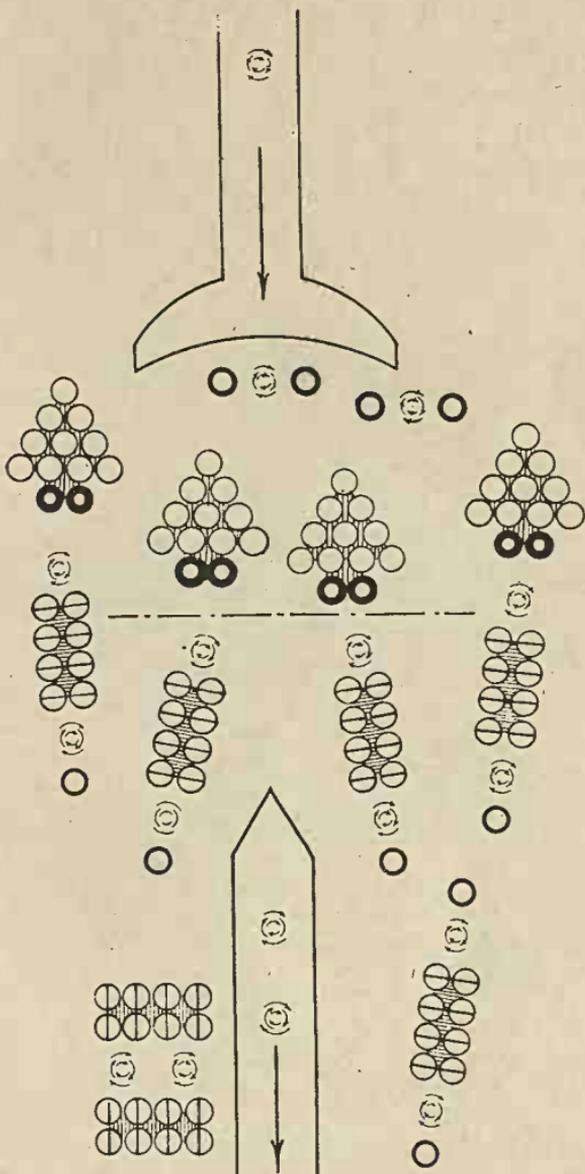


Fig. 10. — Électrolyse de la soude.

3^o phase. Les deux molécules de sodium réagissent sur l'eau et donnent naissance à deux molécules d'hydrogène qui se dégagent et à deux molécules de soude qui s'ionisent nouveau.

cédant un électron interatomique à l'anode. L'acide sulfurique se reconstitue et une molécule d'oxygène se dégage (fig. 9).

Dans l'électrolyse des bases alcalines, des réactions secondaires se passent aux deux électrodes.

A la cathode, les ions positifs métalliques viennent se

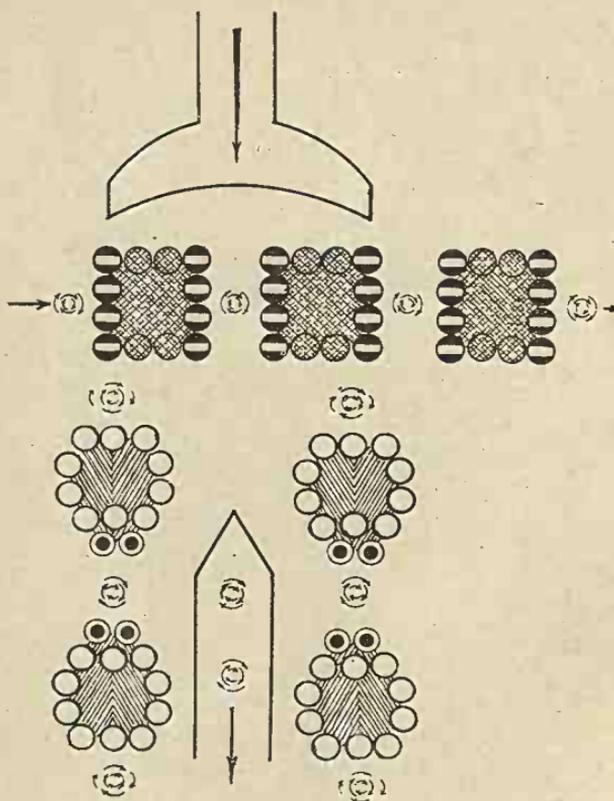


Fig. 11. — Électrolyse du chlorure de cuivre.

transformer en molécules neutres en empruntant à cette cathode les électrons nécessaires. Cette molécule réagit sur l'eau et redonne la base en dégageant de l'hydrogène. A

l'anode, les ions négatifs, $\overline{\text{OH}}$, réagissent les uns sur

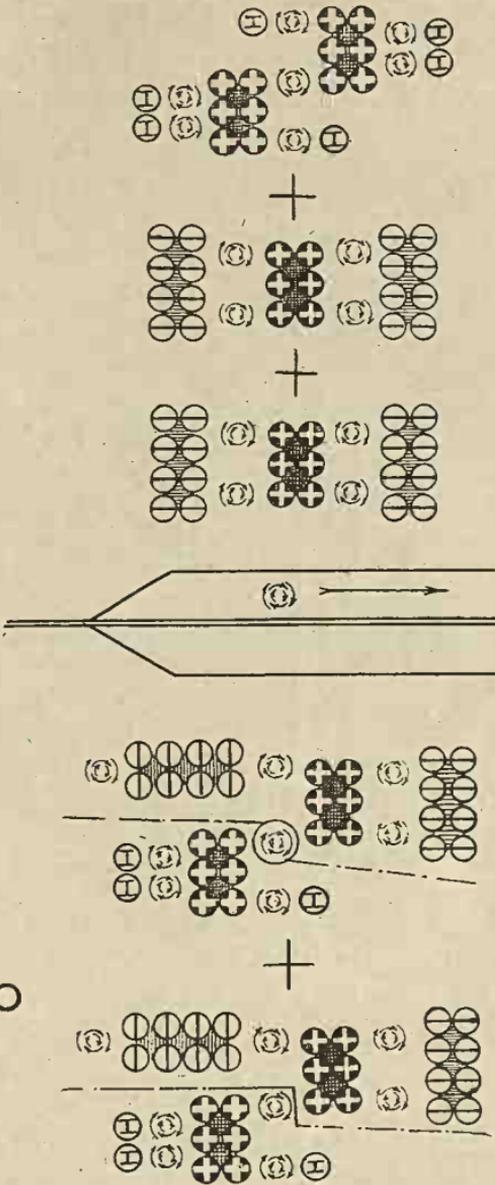


Fig. 12. — Électrolyse de l'ion négatif des acétates.

Deux ions CH_3CO_2^- — CO_2 négatifs monovalents se brisent suivant la ligne indiquée (moitié gauche), cèdent un électron à l'anode et donnent naissance à deux molécules d'anhydride carbonique CO_2 et une molécule d'éthane C_2H_6 .

les autres avec absorption d'un électron par l'électrode et dégagement d'oxygène (fig. 10).

Dans l'électrolyse des sels métalliques, l'ion positif représenté par un atome du métal se dépose à la cathode (galvanoplastie) s'il ne réagit pas sur l'eau ; dans le cas contraire, il donne avec cette dernière des réactions secondaires. A l'anode, le radical acide donne les mêmes réactions que l'électrolyse des acides (*fig. 11*).

Néanmoins il est intéressant de signaler que les élec-

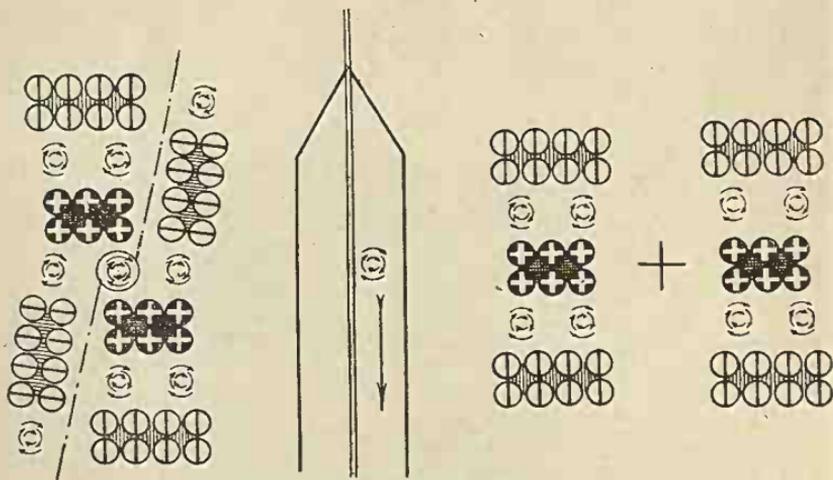


Fig. 13. — Électrolyse de l'ion négatif des oxalates.

Un ion négatif bivalent $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ se brise suivant la ligne indiquée (moitié gauche de la figure), cède un électron à l'anode et donne naissance à deux molécules d'anhydride carbonique CO_2 .

trons interatomiques qui étaient dans la molécule unis à l'ion H ou M ne sont pas forcément ceux qui sont absorbés par l'anode. Dans les acides organiques, la liaison qui cède le plus facilement son électron correspond fréquemment à la liaison qui unit la fonction acide au reste de la molécule.

Ainsi par l'électrolyse d'un acétate, on obtient à l'anode de l'acide carbonique et de l'éthane (*fig. 12*); avec un

oxalate, on a deux molécules d'acide carbonique (*fig. 13*); avec un succinate de l'acide carbonique et de l'éthène

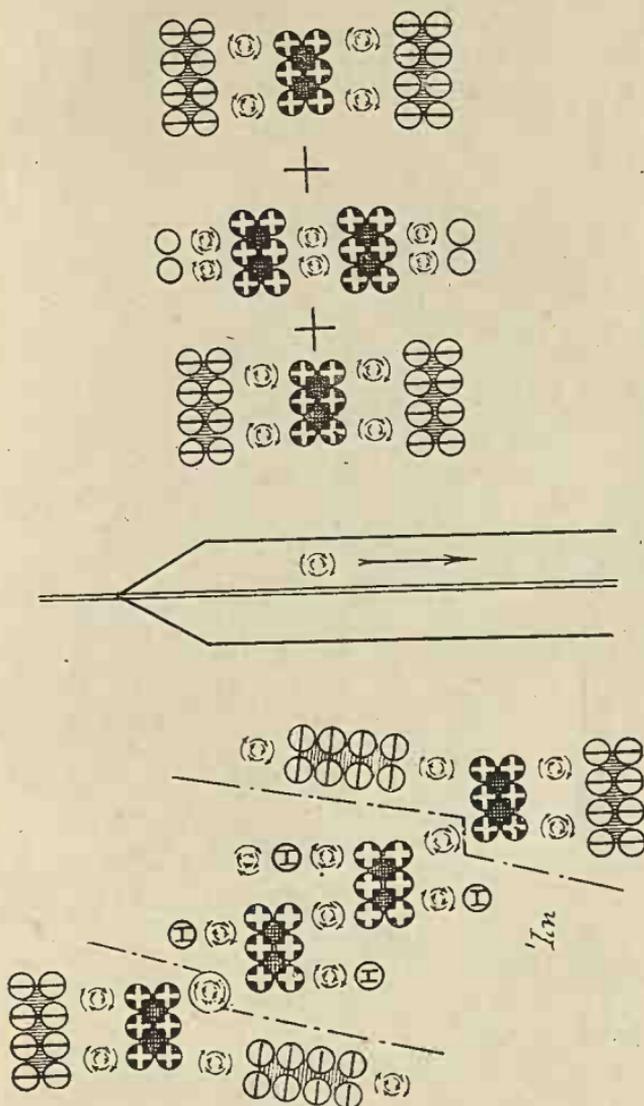


Fig. 14. — Électrolyse de l'ion négatif d'un succinate.
 Un ion négatif bivalent $\text{CO}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2$ se brise suivant les deux lignes indiquées (moitié gauche de la figure), cède un électron à l'anode et donne naissance à deux molécules d'anhydride carbonique CO_2 et à une molécule d'éthène C_2H_4 .

(*fig. 14*); avec un fumarate ou un maléate de l'acide carbonique et de l'acétylène (éthine) (*fig. 15*). On voit

que, dans toutes ces réactions, l'électroneutralité est rétablie à l'anode par la disparition d'un électron inter-

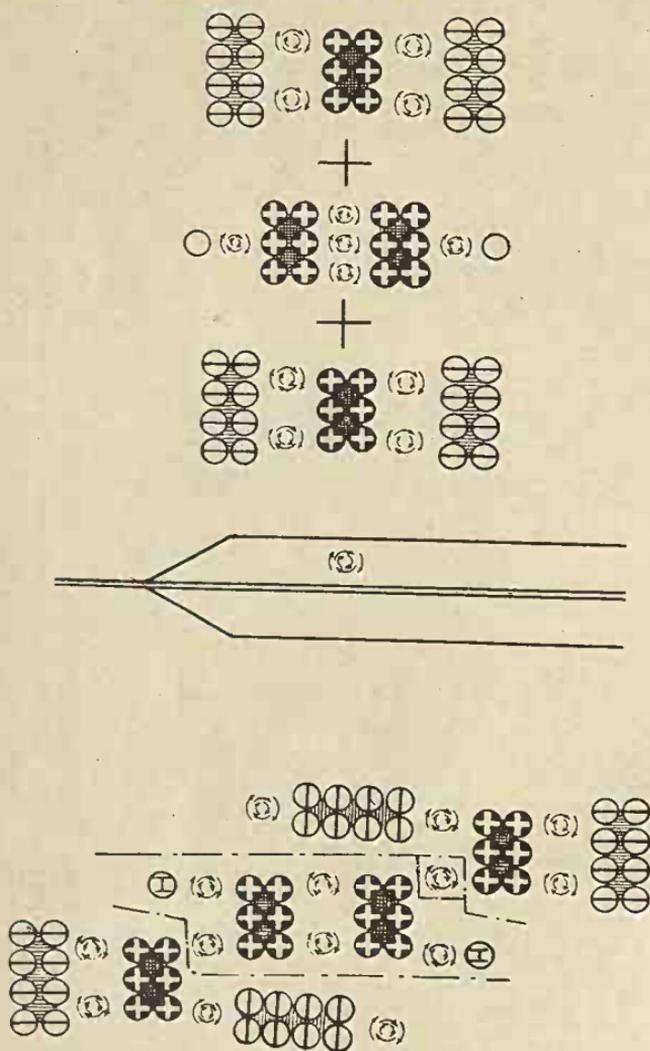


Fig. 15. — Électrolyse de l'ion négatif d'un fumarate. Un ion négatif bivalent $\text{CO}_2 - \text{C}_2\text{H}_2 - \text{CO}_2$ se brise suivant les deux lignes indiquées (moitié gauche de la figure), cède un électron à l'anode et donne naissance à deux molécules d'anhydride carbonique CO_2 et une molécule d'acétylène C_2H_2 .

atomique qui unissait entre eux deux atomes de carbone. Ces exemples montrent que l'on ne peut trouver une explication plus objective des phénomènes d'électrolyse.

Tout se passe comme si un objet concret (l'électron) était détaché de la cathode par les ions positifs, pendant que l'anode au contraire absorberait aux dépens des ions négatifs un objet concret de même valeur (l'électron), assurant soit les liaisons rompues par l'ionisation, soit des liaisons intramoléculaires.

Les électrons interatomiques et les propriétés physico-chimiques des corps.

Mais ce n'est pas tout. L'étude des relations entre certaines propriétés physiques des corps et les valences, est également en faveur de la nature électronique de celles-ci.

Nous citerons simplement le pouvoir floculant des ions sur les colloïdes; on sait que cette propriété se confond, pour ainsi dire, avec la valence électrique. Il en est de même des rapports du nombre des valences avec la tension superficielle et la cohésion moléculaire (Walden).

La relation avec les propriétés optiques et les chaleurs spécifiques mérite de nous retenir plus longuement.

Drude a montré que les propriétés optiques — réfraction, réflexion, absorption, — sont fonction du nombre d'électrons d'un composé. Or, dans une molécule, le nombre des électrons optiquement actifs est, en général, égal à la somme des valences. Il est toutefois nécessaire de faire remarquer que, dans les calculs de Drude, il ne s'agit que de la *constance d'un rapport*. Celle-ci persiste si a valeur absolue de l'électron est multipliée par deux, en même temps que la somme des valences est divisée par deux, conformément à nos hypothèses.

Cette observation est tout particulièrement intéressante ; car, non seulement elle confirme la nature électronique des valences et, par cela même, l'existence des électrons interatomiques, mais encore elle montre le rôle primordial qu'ils remplissent dans le conditionnement des corps chimiques.

L'examen des capacités calorifiques gazeuses n'est pas moins instructif. On sait que ces dernières ne sont pas les mêmes à pression constante et à volume constant. D'après Peters et Wullner, Capsick, si les molécules de deux ou plusieurs gaz ont le même nombre d'atomes, la même chaleur moléculaire, et le même coefficient

$$\frac{c \text{ à pression constante}}{c \text{ à volume constant}}$$

la somme des valences mises en œuvre est identique.

L'étude de la capacité calorifique des gaz mono-atomiques demande une discussion particulièrement intéressante. On sait, en effet, qu'elle est beaucoup moindre que celle d'un gaz polyatomique ; pour un gaz mono-atomique (hélium, argon, vapeur de mercure), la chaleur spécifique moléculaire à volume constant, c'est-à-dire la quantité de chaleur absorbée dans ces conditions pour élever de un degré une molécule-gramme de ce gaz, est de 3 calories alors qu'elle est de 5 pour l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, l'acide chlorhydrique, etc..., de 6 à 6,5 pour le chlore, les vapeurs de brome, d'iode, de chlorure d'iode, d'eau, de méthane, de 8 pour l'acétylène, de 10 pour le sulfure de carbone, de 15 pour le chloroforme, de 30 pour la vapeur d'éther.

Or l'énergie extérieure des molécules augmente précisément d'un chiffre voisin de 3 calories par molécule-gramme et par degré. On en a conclu, un peu rapidement peut-être, que le reste de l'énergie absorbée par les molécules polyatomiques était utilisé à faire tourner la molécule sur elle-même alors que ce mouvement de rotation ne subissait aucune augmentation par les chocs dans les gaz mono-atomiques.

Nous avons en vain cherché à nous représenter cette possibilité. Même en admettant les sphères parfaitement rigides et lisses, il est difficile d'imaginer les molécules gazeuses s'entrechoquant sans qu'aucun mouvement de rotation soit jamais communiqué à l'une d'elles comme résultat de ces chocs.

Il semble plus naturel de chercher la raison de cette différence de capacité calorifique dans la différence fondamentale qui sépare les molécules mono-atomiques des molécules polyatomiques, c'est-à-dire dans l'absence de liaisons interatomiques dans les premières et leur existence dans les secondes. On conçoit facilement que l'action des chocs sur deux solides réunis entre eux par un lien élastique a pour résultat de transformer une partie de l'énergie des chocs en énergie élastique et virtuelle, due à la déformation des électrons interatomiques, qui devient l'énergie interne de la molécule (fig. 16). Lorsque cette énergie des chocs diminue par suite d'un abaissement de la température, l'énergie élastique devient libre et le gaz en se refroidissant dégage une quantité de chaleur, plus grande que celle d'un gaz mono-atomique, et égale à l'énergie emmagasinée par les liaisons interatomiques.

Nous voyons apparaître là une notion concrète très intéressante. L'écartement des atomes d'une molécule

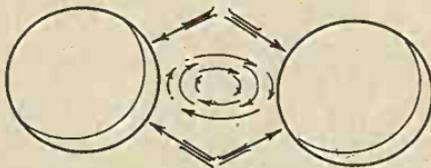
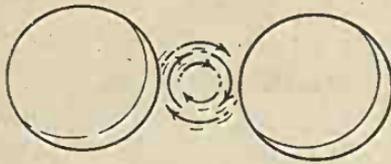


Fig. 16.

En haut. Une molécule d'hydrogène au repos (zéro absolu).
En bas. Une molécule d'hydrogène ayant emmagasiné de l'énergie par déformation de l'électron interatomique.

représenterait un travail nécessitant une certaine quantité d'énergie c'est-à-dire absorbant une certaine quantité de chaleur alors que le retour des atomes à leur distance minima s'accompagnerait d'un dégagement de chaleur. On trouverait ainsi une base concrète de la thermo-chimie.

Jusqu'à quel degré cette élasticité des liens interatomiques peut-elle être mise à l'épreuve par les chocs moléculaires? C'est ce que nous étudierons plus loin à propos de la rupture des molécules.

CHAPITRE II

CONSTITUTION DE LA MOLÉCULE ISOMÉRIE. TAUTOMÉRIE.

La molécule neutre est composée de un, deux, trois, quatre atomes ou davantage. Elle est donc mono ou polyatomique et dans ce dernier cas, di, tri, tétra, penta, hexatomique.

Loi de Lavoisier ou de conservation de la masse.

Il n'y a aucune raison pour que le groupement en molécules modifie le moins du monde les propriétés essentielles des atomes. Leur masse entre autres est conservée et le poids de la molécule se trouve être égal à la somme des poids des atomes qui la composent. D'autre part, *cette masse reste constante en passant d'une molécule à une autre dans les échanges moléculaires qui constituent les réactions chimiques.* C'est la loi de la conservation de la masse, due à Lavoisier, qui a marqué le point de départ de la chimie rigoureusement scientifique en introduisant dans les expériences la notion éminemment concrète des relations pondérales.

L'action des électrons interatomiques est-elle absolument nulle ? Des expériences de haute précision (Landolt,

Guye, etc.) ont montré qu'il n'était pas impossible que de très légères variations de poids se produisent au cours des réactions chimiques ; mais, en tout cas, ces variations sont absolument négligeables dans la pratique. Nous avons vu néanmoins que ce fait avait son importance théorique, car il montrait que l'on aurait tort de négliger complètement et a priori le rôle des électrons interatomiques dans la détermination des poids atomiques, principalement si l'on adopte la mécanique d'Einstein.

Loi de Proust ou des proportions définies.

La représentation concrète d'une molécule formée d'un nombre déterminé d'atomes unis entre eux par un nombre d'électrons égal à la demi-somme des valences de ces atomes, apporte une grande clarté à la représentation des autres lois fondamentales de la chimie.

Du moment que toutes les molécules d'un corps chimiquement pur sont semblables les unes aux autres, par définition, *le nombre des atomes existant dans une quantité donnée de ce corps est égal au produit du nombre des molécules considérées par le nombre d'atomes de cet élément figurant dans chaque molécule.* Moins la molécule contiendra d'atomes, plus le rapport entre les nombres des différents atomes sera simple.

Dans un corps à molécule diatomique (HCl, NaBr, etc...), ce rapport sera $\frac{1}{1}$, dans une molécule triatomique (H²O, CaCl², etc.), il sera de $\frac{1}{2}$, et ainsi de suite. C'est la loi de Proust ou des proportions définies.

Loi de Dalton ou des proportions multiples.

Cette loi persiste si deux corps simples peuvent former par leurs combinaisons plusieurs espèces de molécules. Il est évident que n molécules d'acide sulfureux contiendront n atomes de S, $2n$ atomes de H et $3n$ atomes de O, et que n molécules d'acide sulfurique contiendront n atomes de S, $2n$ atomes de H, $4n$ atomes de O. Le rapport entre le nombre des atomes d'oxygène dans une quantité égale de molécules d'acide sulfureux et d'acide sulfurique sera donc de 3 à 4 (fig. 17 et 18). C'est la loi de Dalton ou des proportions multiples, suivant laquelle, lorsque deux corps forment plusieurs combinaisons, le poids de l'un d'eux étant fixe, les poids de l'autre sont entre eux dans des rapports simples.

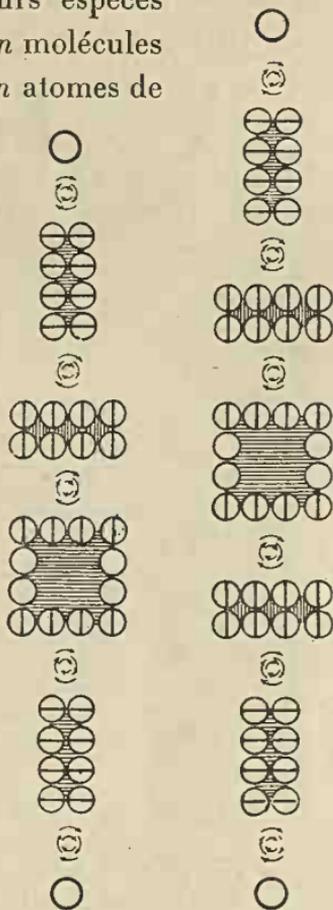


Fig. 17. Molécule d'acide sulfureux. Fig. 18. Molécule d'acide sulfurique.

Isomérisie.

Telles sont les lois fondamentales qui déterminent le nombre des atomes d'une molécule. En pratique, la détermination du poids moléculaire (par la densité de vapeur, les méthodes cryoscopi-

ques, ébullioscopiques, etc...), jointe à l'analyse élémentaire, permet de fixer le nombre des divers atomes contenus dans chaque molécule. Pour construire une molécule à l'aide de nos modèles d'atomes, il suffira donc de connaître l'arrangement réciproque des atomes. Ce que nous avons dit à propos des surfaces de combinaison facilite le problème et, dans la plupart des cas simples, suffit à le résoudre. En chimie inorganique, en effet, le



Fig. 19.
Fonction alcool.

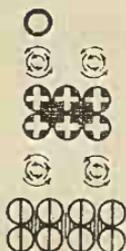


Fig. 20.
Fonction aldéhyde.

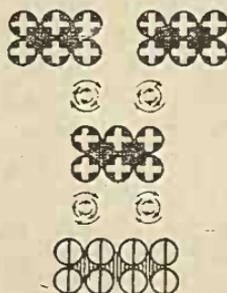


Fig. 21.
Fonction cétone.

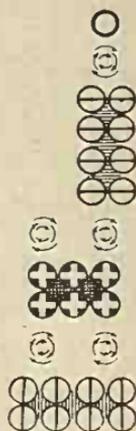


Fig. 22.
Fonction acide.

nombre des atomes en jeu est en général peu élevé et l'arrangement s'impose le plus souvent avec évidence.

Mais il n'en est pas de même en chimie organique où il est fréquent de rencontrer des corps composés des mêmes atomes en même nombre, mais dont les propriétés sont totalement différentes. Ce sont les corps isomères, c'est-à-dire les corps *de même composition élémentaire, de même poids moléculaire, mais dans lesquels l'arrangement réciproque des atomes est différent.*

Il est néanmoins possible de trouver un fil conducteur, permettant d'attribuer à telle ou telle molécule une forme déterminée, différente de celle des autres isomères. Nous verrons, en effet, principalement en chimie organique, que certains groupements atomiques possèdent des propriétés chimiques déterminées, qu'ils conservent plus ou moins intégralement quelle que soit la composition du reste de la

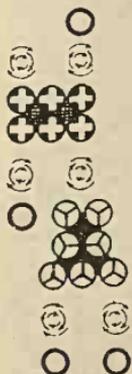


Fig. 23.
Fonction amine.

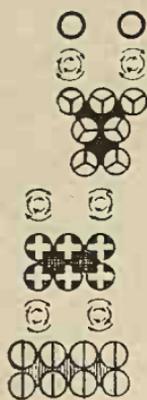


Fig. 24.
Fonction amide.

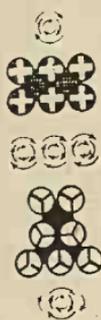


Fig. 25.
Fonction nitrile.

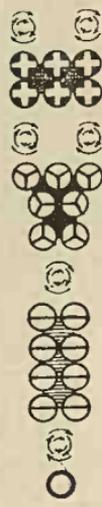
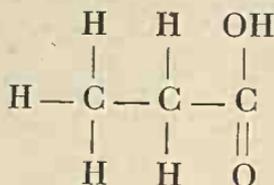


Fig. 26.
Fonction oxime.

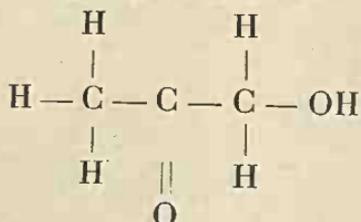
molécule dont ils font partie intégrante. Ce sont les *fonctions organiques* parmi lesquelles les principales sont (fig. 19 à 26) la fonction alcool, la fonction aldéhyde, la fonction cétone, la fonction acide, la fonction amine, la fonction amide, la fonction nitrile, la fonction oxime, etc...

Il sera toujours facile de différencier deux isomères ayant des fonctions différentes. Prenons comme exemple l'acide propionique (propanoïque) et l'acétyl-carbinol

(propanolone) de même formule brute $C^3H^6O^2$. Pour le premier la formule :



s'impose, de même que pour le second la formule



étant donnée la composition fixe que l'on peut assigner

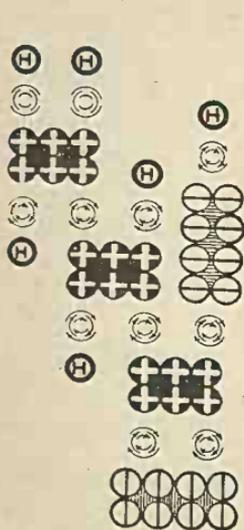


Fig. 27.
Acide propionique.

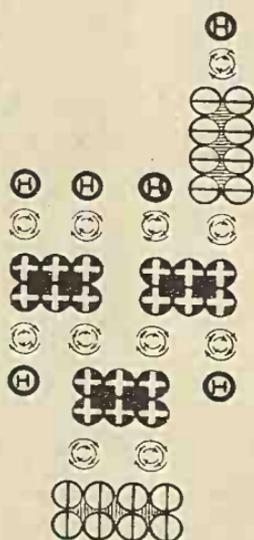


Fig. 28.
Acétyl-carbinol.

aux fonctions acide et cétone. C'est ce que l'on appelle l'isomérisation de compensation (fig. 27 et 28).

Isomérisation de position.

Mais, le plus souvent, l'identité de fonction s'ajoute à l'identité des compositions

élémentaires et des poids moléculaires ; il ne s'agit

plus que d'une isomérisie de position. L'ingéniosité des chimistes s'est largement dépensée à l'éclaircissement de ces problèmes obscurs et nous verrons, en étudiant les molécules organiques, comment on est parvenu à établir que la chaîne carbonée d'un hydrocarbure est

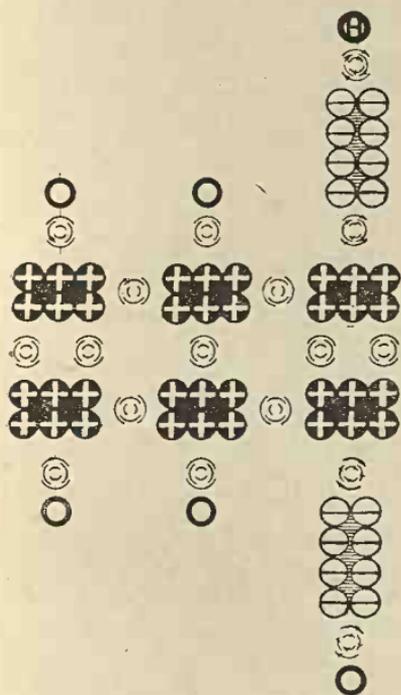


Fig. 29. — Position ortho.
Pyrocatechine (orthodioxibenzène).

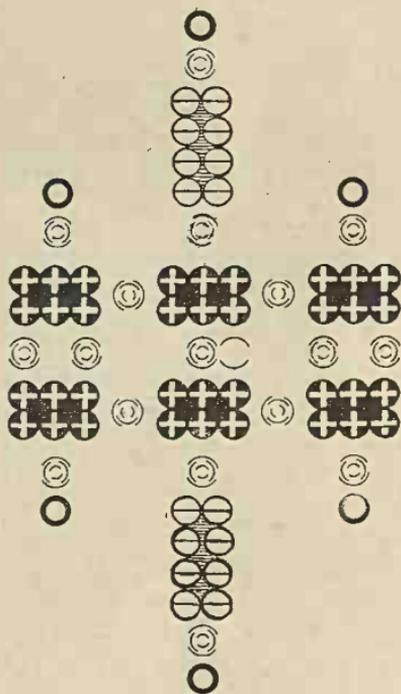


Fig. 30. — Position para.
Hydroquinone. Paradioxibenzène.

ouverte ou fermée; que, dans le premier cas, elle est simple ou ramifiée; que les fonctions alcooliques sont fixées ou non à des carbones formant des points de bifurcation de la chaîne; que les éthers sont composés de tels ou tels radicaux, etc... (Voir vol. IV).

L'isomérisie de position revêt dans les corps cycliques

une forme particulière suivant la position relative des fonctions les unes par rapport aux autres. Ainsi, comme

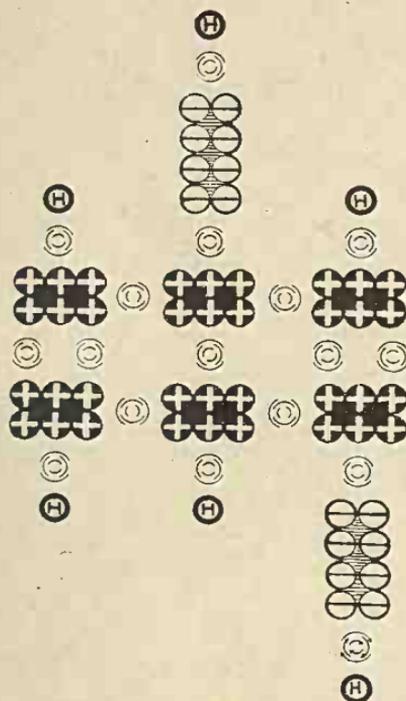


Fig. 31. — Position méta.
Résorcine. Métadioxybenzène.

nous le verrons plus longuement à propos du noyau benzénique, on distingue parmi les composés bisubstitués (*fig. 29, 30 et 31*), une série ortho, une série para, une série méta, etc.

Tautomérie.

Les isomères peuvent souvent se transformer l'un dans l'autre sous l'influence de réactions chimiques qui amènent un remaniement de la molécule. Ce remaniement est d'autant plus difficile que les parties de la molécule entre lesquelles s'effectuent les échanges sont plus éloignées l'une de l'autre. Dans certains cas, ces changements s'opèrent avec une telle facilité que les corps dont il s'agit réagissent suivant deux modes différents (comme une aldéhyde et comme un alcool par exemple). Cette propriété est appelée tautomérie ou desmotropie.

Isomérisie dans la chimie minérale.

Bien que l'isomérisie soit beaucoup plus fréquemment observée dans les molécules organiques, il ne faut pas

croire néanmoins qu'elle soit complètement inconnue dans la chimie inorganique. Il est probable toutefois qu'elle passe souvent inaperçue. C'est, en effet, grâce aux réactions plus délicates de la chimie organique que l'on a pu constater qu'il existe deux acides sulfureux. L'un

d'eux, en effet, l'acide sulfureux proprement dit, aurait pour structure : $\text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ (*fig. 32*) ; l'autre, l'acide sulfonique, serait représenté par la formule suivante : $\text{H} - \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{O} - \text{H}$ (*fig. 33*). Les deux formes sont d'ailleurs très faciles à admettre en partant de l'anhydride sulfureux SO_2 .

Il en est de même de l'acide cyanhydrique et des cyanures (*fig. 34*). Certains sels également, comme quelques composés du mercure, sont connus sous deux formes très distinctes (*fig. 35 et 36*) par leur couleur, le système dans lequel ils cristallisent, etc. Là il sem-

ble qu'il s'agisse moins de la position relative d'un atome dans la molécule, mais plutôt de la mise en œuvre de surfaces de combinaison différentes de l'atome de mercure, ainsi que nous l'avons expliqué à propos de la famille du zinc.

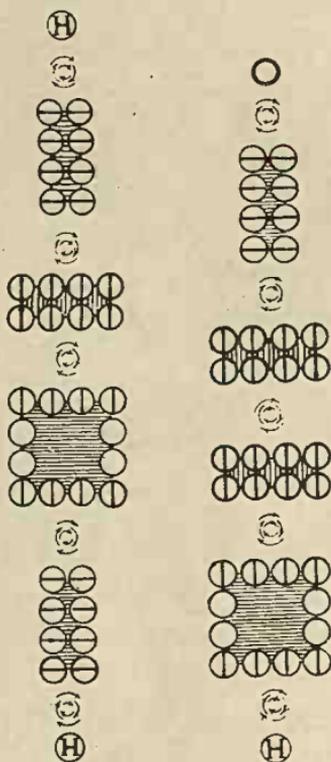


Fig. 32. Acide sulfureux. Fig. 33. Acide sulfonique.

Ce changement dans les surfaces de combinaison semble très net dans certaines modifications allotropiques

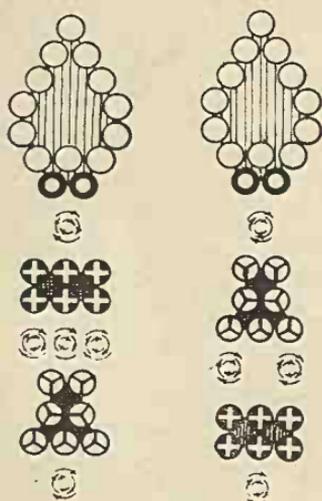


Fig. 34.

Deux formes moléculaires
du cyanure de potassium.

des corps simples. Ainsi la molécule de fluor doit son activité à sa forme électriquement asymétrique $F = F -$ (fig. 37). La molécule de chlore peut exister sous la forme $Cl = Cl -$ très active au point de vue chimique et sous une forme $| Cl - Cl |$, moins active (fig. 38). La lumière pourrait transformer la deuxième forme en la première. Nous verrons que l'on peut interpréter de même les recherches de Strutt sur l'azote actif (fig. 39).

Il s'agit donc là d'une véritable isomérisation électronique, jointe à une position relative différente des atomes, qu'il était impossible de prévoir sans une représentation concrète.

Dans d'autres formes allotropiques, l'ozone O^3 par exemple, il y a changement dans la position et le nombre des atomes de la molécule, ce qui établit une transition naturelle entre l'isomérisation et la polymérisation (fig. 40).

Polymérisation.

Les corps polymériques sont ceux qui, ayant la même composition élémentaire, n'ont pas le même poids moléculaire. Ceux dont le poids moléculaire est plus élevé sont obtenus

par la soudure de plusieurs molécules de ceux dont le poids moléculaire est plus faible.

Cette soudure est plus ou moins solide et la réaction est plus ou moins réversible. D'une manière générale, lorsque cette soudure intermoléculaire est effectuée par l'intermédiaire d'un atome d'oxygène ou d'azote, la réver-

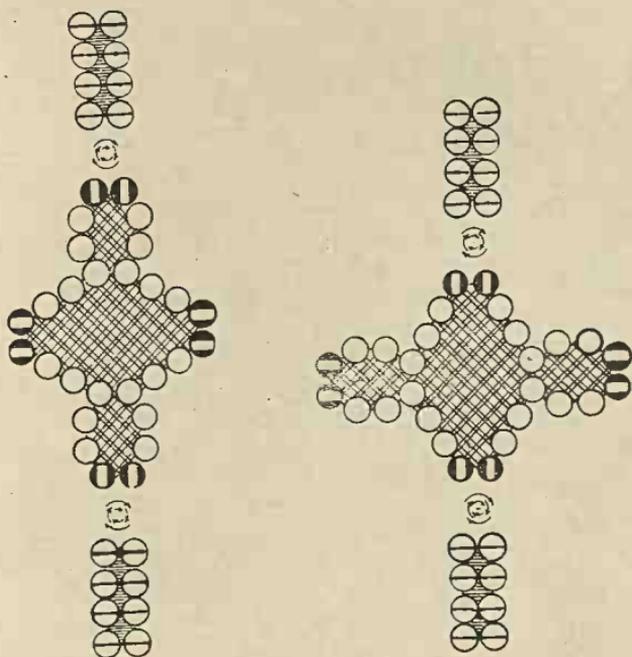


Fig. 35 et 36.

Deux formes moléculaires de l'oxyde de mercure.

sibilité est facile. C'est la polymérie avec retour au type primitif qui se produit toutes les fois par exemple que l'oxygène est lié à l'atome de carbone par deux valences (polymérisation des aldéhydes (*fig. 41*), des cétones, etc.). Lorsqu'au contraire la polymérisation se fait par l'intermédiaire des atomes de carbone la liaison est beau-

coup plus facile et solide ; c'est la polymérisation sans

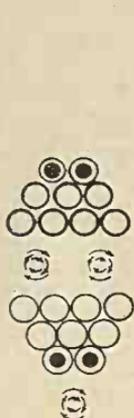


Fig. 37.
Molécule
de fluor.

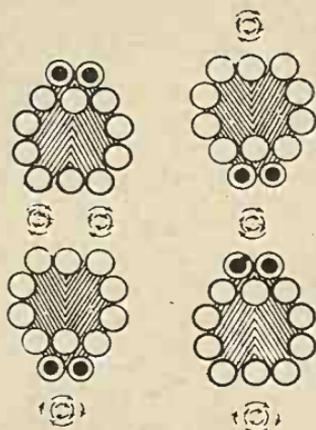


Fig. 38.
Deux formes
moléculaires du chlore.
A gauche : forme active.

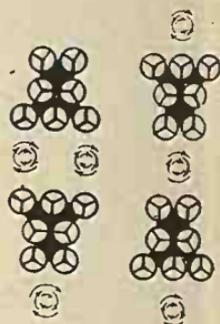


Fig. 39.
Deux formes
moléculaires de l'azote.
A gauche : forme active.

retour, comme celle de l'acétylène dont la transformation en benzène offre le type le plus connu (fig. 42).

Isomérisie dans l'espace.

Jusqu'ici nous avons toujours supposé que les atomes de la molécule étaient situés dans un même plan. Le maniement de nos modèles et les lois de symétrie montrent que telle est bien la tendance générale de la structure moléculaire. Mais néanmoins dans certains cas, *il est impossible de construire dans un même plan les molécules avec la composition et la structure que nous révèlent leurs propriétés chimiques.*

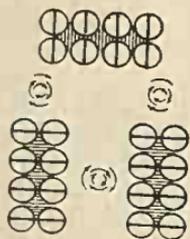


Fig. 40.
Molécule d'ozone.

Les chaînes carbonées (car c'est principalement dans

les corps compliqués de la chimie organique que le fait est observé) doivent subir une torsion sur leur axe pour permettre que les autres atomes auxquels l'espace nécessaire manquerait sans cette torsion, s'agglomèrent autour d'elles.

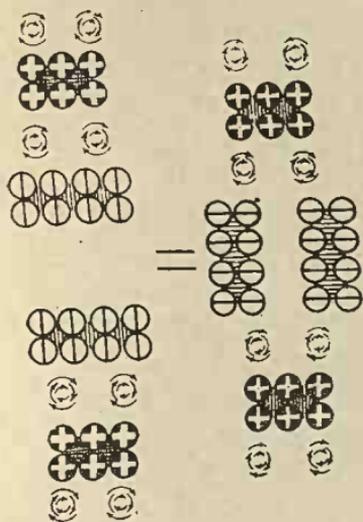
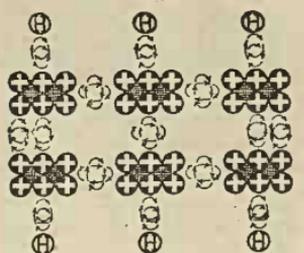


Fig. 41.
Polymérisation des aldéhydes.

C'est le point de départ



Noyau Benzénique (C⁶H⁶)
Fig. 42. — Formation du benzène par polymérisation de l'acétylène.

d'une isomérisie spéciale à laquelle on a donné le nom d'isomérisie stéréochimique ou géométrique. Ces mots doivent être abandonnés ; car, toute représentation moléculaire doit être figurée dans l'espace et est donc par cela même stéréochimique ou géométrique.

Isomérisie cis-trans.

On peut néanmoins reconnaître plusieurs cas suivant leur complexité :

Dans le premier, il suffit de la torsion d'un seul atome de carbone pour permettre le groupement indiqué par les propriétés chimiques. C'est l'isomérisie cis-trans dont

l'exemple classique est l'acide fumarique (*fig. 43*) ou l'acide maléique (*fig. 44*). La représentation en est des plus faciles, et la tendance au retour dans un plan explique la facilité avec laquelle l'acide maléique se transforme en anhydride (*fig. 45*) alors que l'anhydride fumarique est inconnu (*fig. 46*). Il en est de même de l'acide ortho-

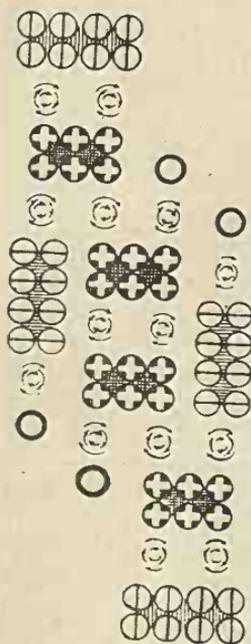


Fig. 43.
Acide fumarique.

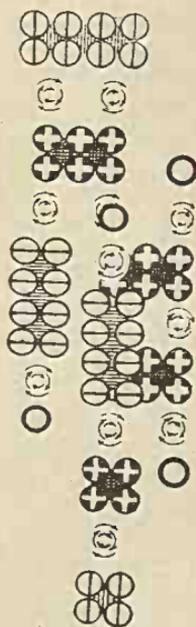


Fig. 44.
Acide maléique.

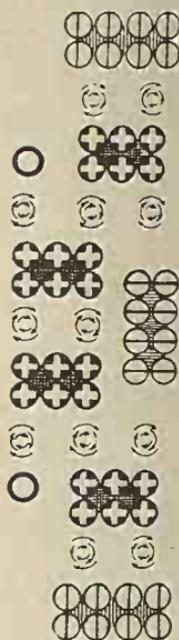


Fig. 45.
Anhydride maléique.

phtalique (*fig. 47*); et il est vraiment curieux de voir avec quelle facilité et quelle précision l'atome d'oxygène vient se placer dans la molécule de ces deux anhydrides. C'est certainement là un des arguments les plus convaincants en faveur de la forme que nous avons assignée aux atomes du carbone et de l'oxygène.

De même l'asymétrie de l'atome d'azote permet à cet

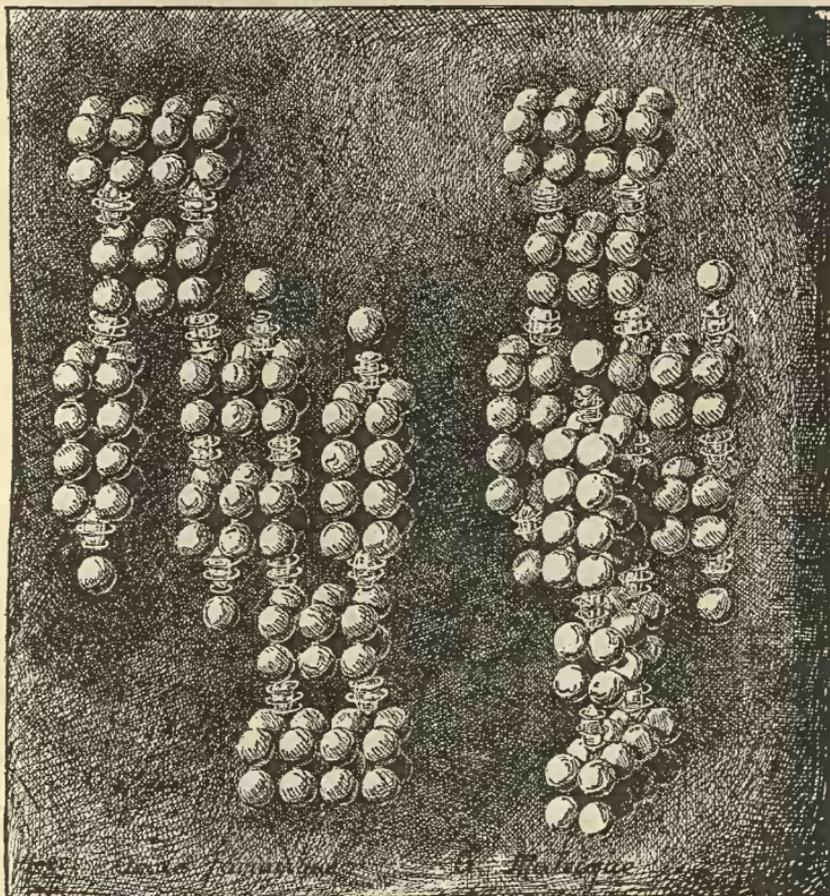


Fig. 46. — Acide fumarique (à gauche) et acide maléique (à droite).

atome de se placer suivant deux axes perpendiculaires l'un à l'autre, donnant ainsi naissance à des isomères.

Isomérisie optique.

Mais la torsion peut être plus considérable et la chaîne carbonée est alors transformée en un véritable escalier

tournant. Le nombre des atomes d'oxygène n'est pas étranger à ces difficultés de structure ; aussi le cas se produit souvent dans les molécules d'acides, d'aldéhydes ou de cétones à nombreuses fonctions alcooliques. Cette torsion de la chaîne a pour résultat une modification des

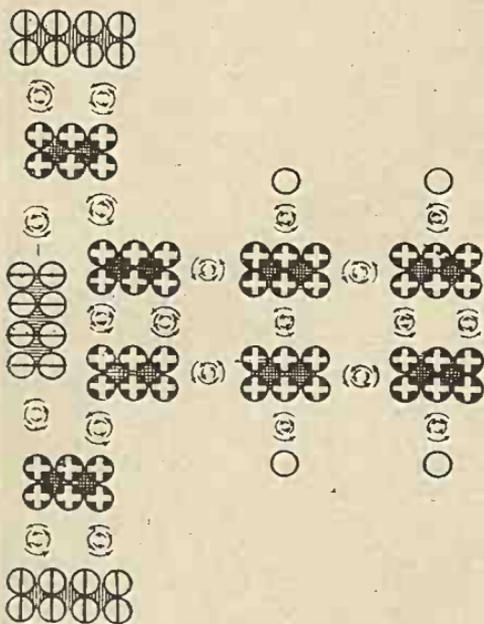


Fig. 47. — Anhydride orthophtalique.

propriétés optiques de la molécule et nous considérons la polarisation rotatoire comme son expression physique.

Cette proposition qui soulève la question du carbone asymétrique mériterait une trop longue discussion pour trouver sa place ici ; car quelle que soit la théorie que l'on veuille donner de la polarisation rotatoire des solutions, elle

présente encore de grandes lacunes, spécialement en ce qui concerne l'orientation des molécules que ce phénomène évoque forcément. Il est toutefois du plus haut intérêt de constater que cette torsion de la molécule explique très bien l'isomérisie énantiomorphe suivant que la torsion va de droite à gauche ou de gauche à droite par rapport à une extrémité déterminée de la molécule.

Cette torsion, facile à réaliser sur les carbones unis par un

seul électron, s'effectue très fréquemment dans les réactions compliquées, mais étroitement spécifiques, qui se produisent dans les organismes vivants. Aussi, est-ce dans les corps résultant de simplifications des molécules biologiques, que l'on observe surtout la polarisation rotatoire. Mais il ne s'agit nullement d'un fait constant. Le laboratoire a pu effectuer la synthèse de nombreux corps actifs et le jour où il pourra apporter dans ses réactions la délicatesse de l'organisme biologique, il n'est pas douteux qu'il lui sera possible d'en réaliser le plus grand nombre. L'union de deux corps énantiomorphes est facilitée par la symétrie même de forme et donne naissance à des corps inactifs par compensation que l'on nomme racémiques.

CHAPITRE III

DIVERSES ESPÈCES DE MOLÉCULES

D'après l'ensemble de leurs caractères concrets, on peut ranger les molécules en trois catégories distinctes : Les molécules fermées, les molécules continues, les molécules diffuses.

Les molécules fermées.

Ce sont celles dont tous les électrons interatomiques sont



Méthane CH₄

Fig. 48.
Méthane.

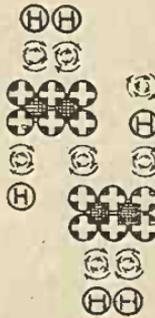


Fig. 49.
Éthane.



Éthylène
Fig. 50.
Éthylène.



Acétylène C₂H₂
Fig. 51.
Acétylène.

neutralisés par des atomes appartenant à la molécule, nettement limitée à un petit nombre d'éléments.

La molécule forme, de ce fait même, un petit système électriquement neutre, isolé de toute autre molécule. Elle

est donc beaucoup plus indépendante, individuelle pour ainsi dire. Les actions qui s'exercent sur elle ne diffusent pas au loin et ont par cela même une influence plus grande sur son équilibre interne.

Cette sorte de clôture de la molécule peut être constituée :

1° Par des éléments monovalents. En effet, l'adjonction d'un élément monovalent à un électron interatomique dont l'autre extrémité est fixée, a pour résultat évident de limiter la molécule de ce côté, la



Fig. 52.
Eau oxygénée.

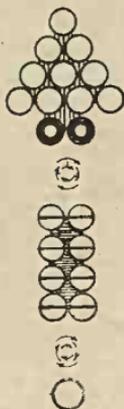


Fig. 53.
Soude.

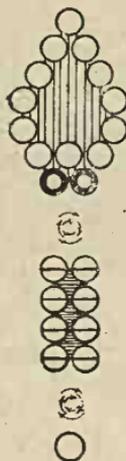
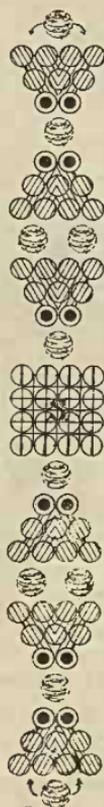


Fig. 54.
Potasse.



Fluorure de Soufre
Fig. 55.
Fluorure de soufre.

valence étant épuisée. La grande majorité des corps organiques, les acides, les bases, les composés halogénés ou cyanés, les sels alcalins ou ammoniacaux, rentrent dans cette catégorie, et constituent les molécules les plus nettement limitées (fig. 48 à 61).

2° Des éléments bivalents peuvent également donner naissance à des molécules fermées, lorsque par suite de leur juxtaposition, les surfaces de combinaison appartenant à deux ou à un petit nombre d'atomes sont neu-

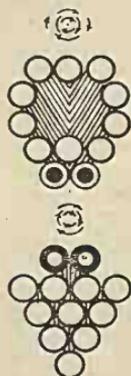


Fig. 56.
Chlorure de sodium.

tralisées par un petit nombre d'électrons interatomiques, dont aucune valence ne reste libre.

La combinaison peut avoir lieu entre deux atomes, trois atomes, quatre atomes, etc., semblables ou différents.

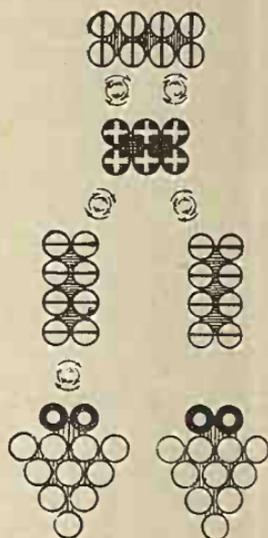


Fig. 57.
Carbonate de sodium.

Nous pouvons citer comme exemples les molécules d'oxygène, de sulfure de carbone, d'ozone, d'anhydride sulfureux, d'anhydride carbonique, de phosphore, d'acide osmique, etc. (fig. 62 à 65).



Fig. 58.
Ammoniac.

Pour la formation de cette catégorie de molécules fermées, il est nécessaire que des conditions morpho-

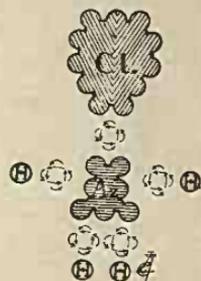


Fig. 59.
Chlorure d'ammonium.

logiques interviennent permettant cette union commune par les mêmes électrons interatomiques : aussi cette éventualité est-elle rarement réalisée et ne l'est-elle surtout

que par les atomes dont les trois dimensions ne sont pas très développées.

Les propriétés des corps à molécules fermées sont très nettes. Leur indice diélectrique est très élevé ; leur conductibilité électrique est donc très faible ainsi que leur conductibilité calorifique.

Les vibrations lumineuses pou-

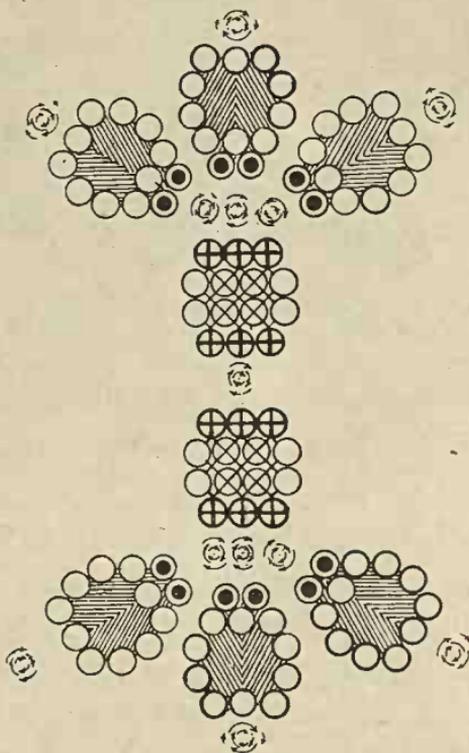
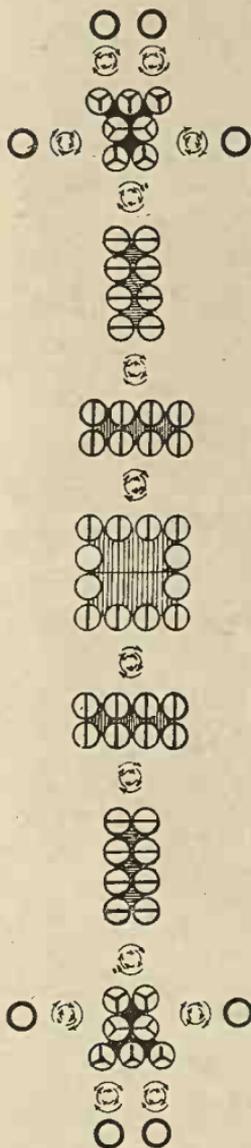


Fig. 60. — Sulfate d'ammonium. Fig. 61. — Perchlorure de fer.

vant cheminer entre les molécules, ces corps sont géné-

ralement transparents à l'état cristallisé ; ils sont également transparents à l'état amorphe.

Les liens intermoléculaires ne comportent pas d'électrons de valence ; les changements d'état sont donc faciles. Leur point de fusion est en général peu élevé. Ceux qui ne sont pas gazeux à la température ordinaire peuvent aisément être convertis en vapeur et cette vapeur est poly-

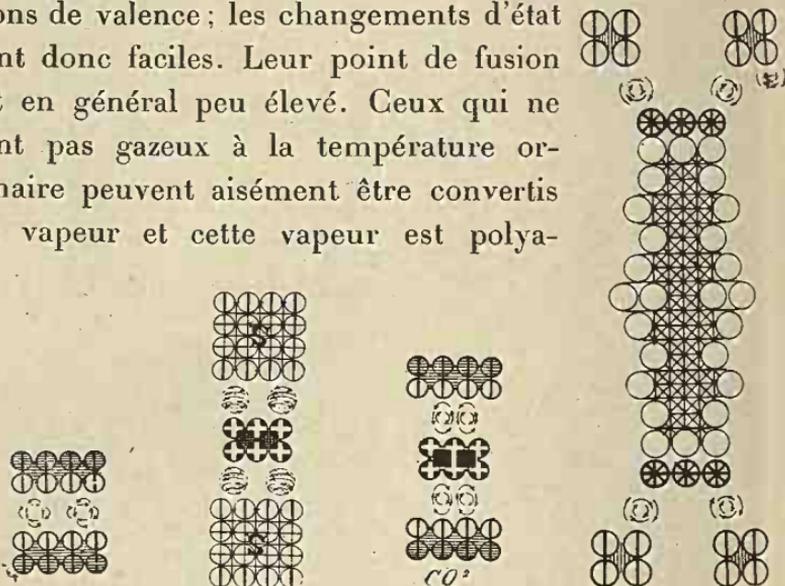


Fig. 62. — Molécule d'oxygène. Fig. 63. — Sulfure de carbone. Fig. 64. — Anhydride carbonique. Fig. 65. — Acide osmique.

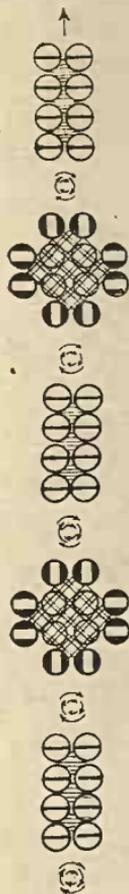
tomique (volatilité des chlorures et des composés halogénés). Le cas des gaz rares est un cas tout à fait exceptionnel.

Les corps à molécule fermée sont en général solubles dans l'eau ou dans les liquides organiques (alcool, benzine, chloroforme, acétone) et existent dans les solutions soit sous forme de molécules neutres polyatomiques, soit sous forme d'ions ayant une charge électrique, comme nous le verrons plus loin.

De ce fait, leur activité chimique est considérable et se manifeste vis-à-vis d'un grand nombre de corps.

Les molécules continues.

Ce sont celles qui sont liées les unes aux autres, soit parce



qu'elles ne contiennent pas d'atomes monovalents (oxydes, sulfures, phosphates, etc., anhydres des métaux polyvalents, etc.) (fig. 66 à 69), soit qu'elles n'en contiennent qu'un nombre insuffisant (corps polymérisés, amidon, cellulose). Néanmoins il persiste dans la constitution de la molécule une direction générale telle que la continuité ne s'établit que suivant une seule dimension, les molécules restant isolées entre elles suivant les deux autres. Elles présentent donc une asymétrie dans leurs propriétés se traduisant par des différences suivant les directions en ce qui concerne leur forme (système cristallin), la conductibilité calorifique, électrique, les propriétés optiques, etc...

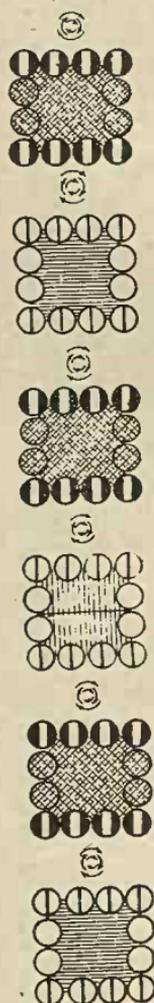


Fig. 66.
Oxyde de magnésium.

Fig. 67.
Sulfure de cuivre.

ductibilité calorifique, électrique, les propriétés optiques, etc...

Les résultats de cette structure sont les suivants : la conductibilité calorifique est un peu plus grande que dans

le cas précédent ; mais la conductibilité électrique présente des caractères particuliers : presque nulle à la température ordinaire, elle devient manifeste à haute température. Cette conductibilité spéciale augmente avec la température et est utilisée pour l'éclairage (lampe Nernst).

La lumière ne peut cheminer à travers ces corps que si toutes les molécules ne s'enchevêtrent pas et que les

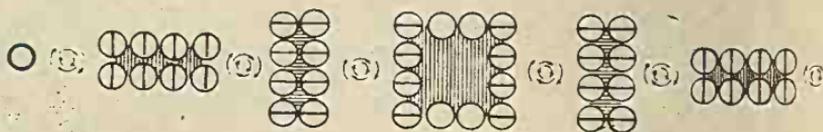


Fig. 68 — S

dimensions libres sont bien orientées les unes par rapport aux autres. Ils sont donc opaques à l'état amorphe et plus ou moins transparents à l'état cristallisé.

Ils sont peu fusibles ; leur volatilisation sans décomposition est exceptionnelle et s'explique par l'existence de formes allotropiques à molécules fermées ou par une dissociation à haute température.

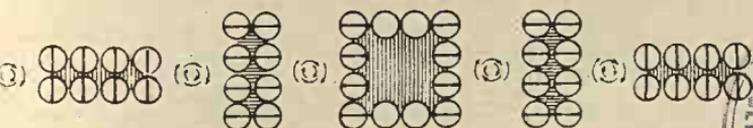
L'état de coercition des électrons interatomiques a pour effet de rendre leur vibration facile ; aussi beaucoup de corps à molécules continues sont-elles phosphorescentes.

Elles ont du reste une tendance à former chimiquement des molécules fermées et s'unissent plus ou moins facilement à l'eau dans ce but (formation de molécules salines hydratées (*fig. 70*), d'hydrates d'oxydes (*fig. 71* et *72*), d'acides des anhydrides (*fig. 73*), saccharification de l'amidon, etc...).

Les molécules diffuses.

Ce sont celles qui ont peut-être été les mieux étudiées parce qu'elles correspondent à ce que l'on a improprement appelé l'état métallique.

Cet état est surtout caractérisé par la conductibilité électrique qui est beaucoup plus considérable que celle des autres corps chimiques. Cette conductibilité présente



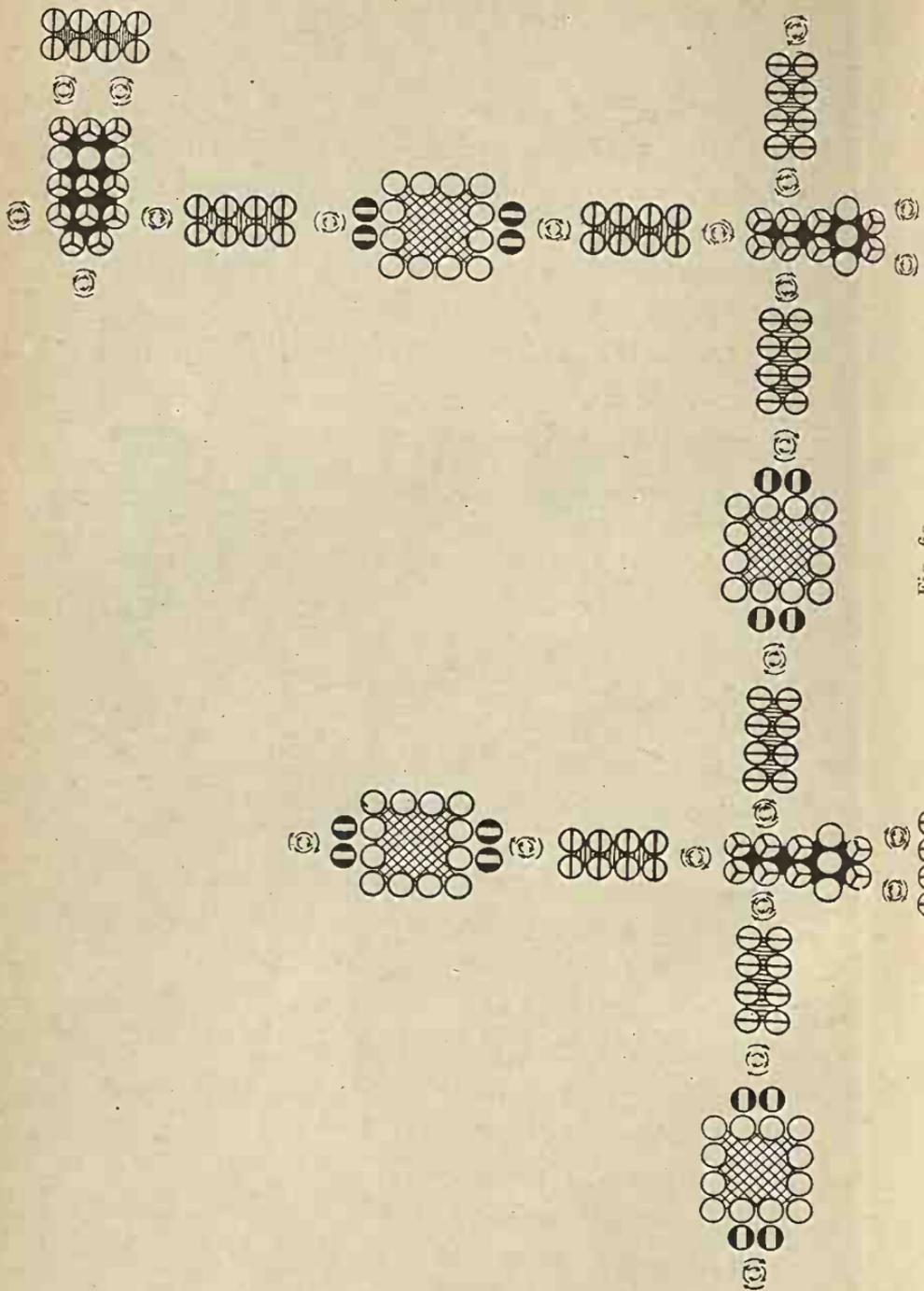
nésie hydraté.



en même temps le caractère de diminuer lorsqu'on élève la température ce qui la différencie nettement de la conductibilité ionique des solutions, dont se rapproche au contraire davantage celle des corps à molécules continues. La conductibilité métallique caractérise les conducteurs de première classe qui, en effet, comprennent, sauf quelques exceptions, les métaux et quelques composés dans lesquels au moins un des atomes possède un poids atomique considérable (supérieur à 50 pour fixer les idées).

La conductibilité calorifique est également élevée et son coefficient est étroitement lié à celui de la conductibilité électrique par un rapport constant dont l'expression est la loi de Wiedemann et Frantz.

Les propriétés optiques correspondant à l'état métallique sont également caractéristiques. L'éclat métallique est dû à une très forte réflexion de la lumière et,



comme conséquence, l'opacité des corps métalliques surpasse celle de tous les autres corps.

Les corps métalliques sont généralement plus fusibles que les corps à molécules continues (le mercure spécialement

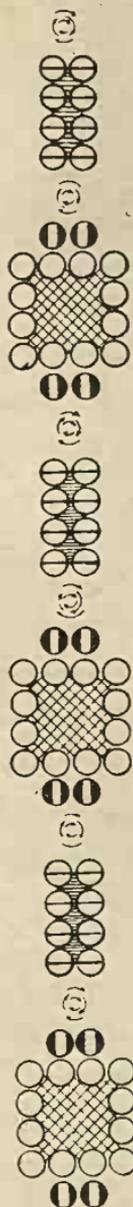


Fig. 70.
Chaux anhydre.

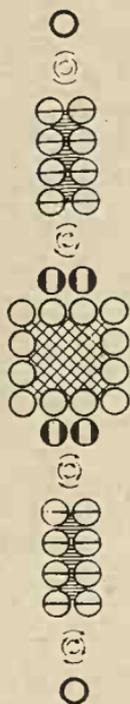


Fig. 71.
Chaux hydratée.

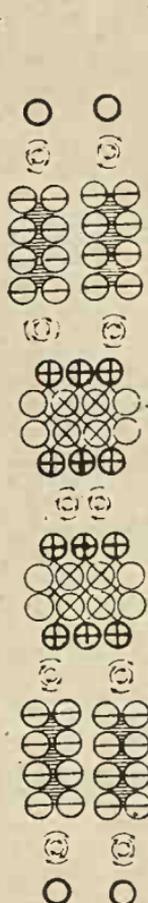


Fig. 72.
Hydrate de protoxyde de fer.

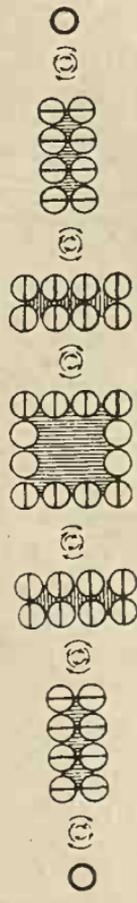


Fig. 73.
Acide sulfurique.

est liquide ; les métaux alcalins sauf le lithium fondent

au-dessous de 100°). Ils sont également plus volatils. Leur vapeur se rapproche d'autant plus de la mono-atomicité que l'état métallique est mieux caractérisé.

Les corps métalliques n'ont aucune tendance à entrer en solution dans les solvants ordinaires (eau, corps organiques, etc.); mais, au contraire, ils se dissolvent assez facilement dans les métaux et, par suite de l'abaissement du point de fusion, on a pu constater que la molécule des métaux dissous est le plus souvent mono-atomique. Nous retrouverons cette question avec plus de détails à propos des alliages.

Toutes ces propriétés sont absolument d'accord avec la conception d'une molécule diffuse, c'est-à-dire dans laquelle les électrons interatomiques forment avec les atomes une masse neutre, mais ayant une structure spongieuse dans les interstices de laquelle les électrons interatomiques jouissent d'une certaine liberté.

Ainsi s'expliquerait leur déplacement facile par les influences qui déterminent les phénomènes connus sous le nom de courants électriques. La résistance d'un conducteur serait d'autant plus faible que les espaces interatomiques seraient plus grands et plus réguliers. L'ébranlement d'un atome se propagerait facilement par vibration des électrons interatomiques (conductibilité calorifique). Un rayon lumineux s'y amortirait rapidement par l'éveil de résonances multiples (opacité) et il se formerait aisément avec d'autres molécules diffuses des composés correspondant à des molécules complexes diffuses (alliages). Les conditions de l'état métallique sont ainsi complètement remplies.

Transitions entre les différentes formes de molécule.

Il existe évidemment des formes de transition entre ces diverses espèces de molécules. Parfois la molécule se compose d'un nombre assez élevé d'atomes formant une chaîne continue. Elle présente alors un excédent considérable d'une de ses dimensions sur les autres mais reste néanmoins une molécule fermée (exemples : acides polytungstiques, acides polystanniques, etc.).

Dans d'autres cas, l'arrangement des atomes bivalents peut s'effectuer de deux manières différentes et sans que la composition chimique se modifie, on peut se trouver en présence de molécules présentant des propriétés très différentes par suite de la formation de molécules continues (dimorphisme des carbonates (*fig. 74* et *75*) et des silicates, polymérisation des aldéhydes, etc.). Enfin il existe des transitions entre la molécule continue et la molécule diffuse. Comme nous le verrons, certains atomes lourds contractent entre eux des liaisons qui introduisent dans les alliages

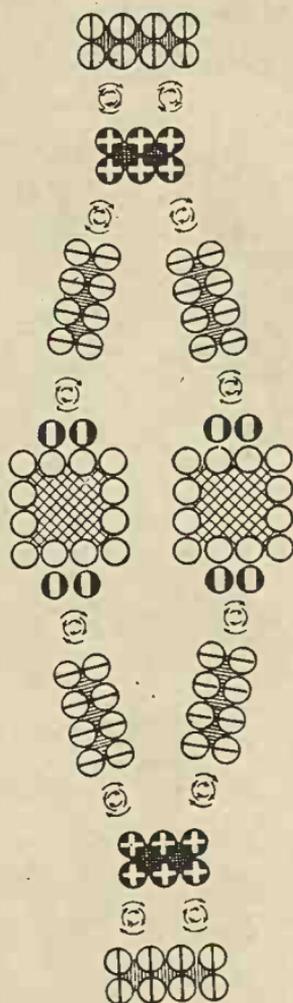


Fig. 74. — Carbonate de chaux à molécule fermée.

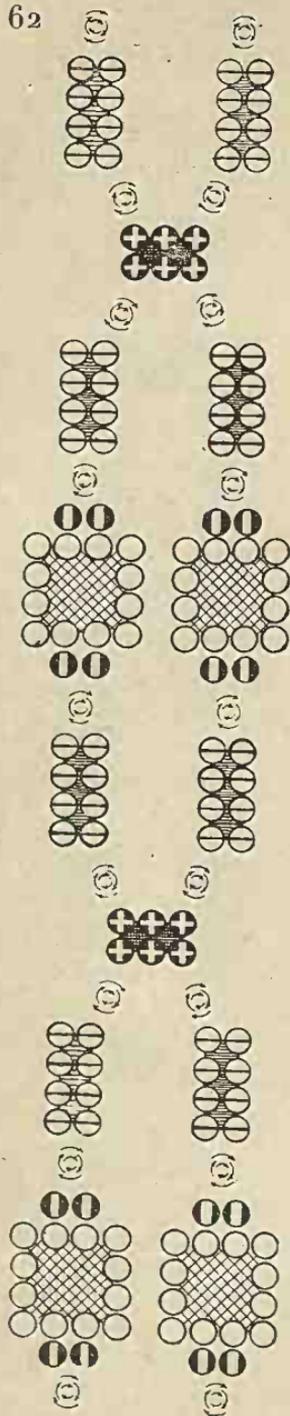


Fig. 75. — Carbonate de chaux à molécule continue.

une tendance à l'orientation, se traduisant par une diminution de la conductibilité électrique. Du reste, si celle-ci mesure l'état diffus de la molécule, on en trouve tous les degrés dans les métaux, depuis la conductibilité de l'argent et du cuivre qui est mesurée par les chiffres 100 et 98 jusqu'à celle du bismuth qui atteint à peine 1°,8.

Il est très intéressant de constater que le même corps simple peut présenter des formes allotropiques (voir chapitre VII), dont les unes correspondent à une molécule fermée et les autres à une molécule plus ou moins diffuse.

Le carbone, par exemple, cristallisé sous forme de diamant transparent, est isolant comme une molécule fermée. Sous forme de graphite, au contraire, il se rapproche de l'état métallique par son opacité et sa conductibilité relative.

La différence entre les différentes formes de molécules est donc nettement d'ordre phy-

sique plutôt que d'ordre chimique ; aussi les influences physiques sont-elles souvent prépondérantes. Ainsi le sélénium se présente, par exemple, sous une forme métalloïdique (molécule fermée) ou sous une forme métallique (molécule diffuse) ; sous cette dernière forme, il conduit assez bien l'électricité et, pour passer d'une forme à une autre, il suffit de l'influence de la lumière. La conductibilité suit l'éclairement et cette singulière propriété a été utilisée dans la phototélégraphie.

CHAPITRE IV

THÉORIE CINÉTIQUE

La diffusion.

Une des caractéristiques des corps à l'état gazeux, c'est de *se répandre uniformément dans la totalité du volume mis à leur disposition*. Chaque gaz se comporte *comme s'il était seul*; si l'on met en communication par un robinet assez large deux ballons contenant deux gaz différents sans action chimique l'un sur l'autre (acide carbonique et hydrogène dans l'expérience de Berthollet), on constate que, quelle que soit la différence de densité et de niveau, on se trouve au bout d'un certain temps, *en présence d'un mélange homogène* des deux gaz, c'est-à-dire que la composition est uniforme dans l'ensemble des deux ballons. Les deux gaz *ont diffusé* l'un vers l'autre.

Il en est de même si l'on met en contact deux liquides miscibles l'un à l'autre, mais de densité différente. Au bout de peu de temps, une dissolution réciproque s'opère par diffusion entre les deux liquides et la solution devient uniforme.

L'agitation moléculaire.

Si l'on veut concrétiser cette notion de diffusion et considérer le plan de séparation primitif des deux liquides, on

est obligé d'admettre que ce plan est constamment traversé par un certain nombre de molécules passant d'un côté à l'autre (fig. 76). A mesure des progrès de la diffusion, nous pouvons considérer de même tous les plans pouvant couper l'espace occupé par le fluide et nous sommes ainsi

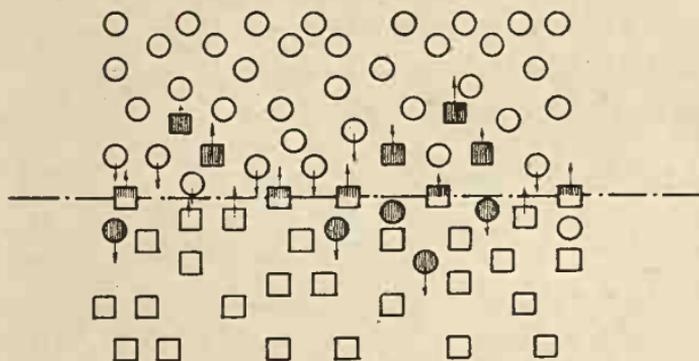


Fig. 76. — Diffusion des molécules à travers un plan de contact.

amenés à admettre que toutes les molécules d'un fluide quelconque sont agitées par un mouvement incessant.

Le repos apparent que perçoivent nos sens n'est dû qu'à la diversité de direction de ces mouvements dont la résultante est nulle. *C'est un repos statistique.*

Lorsque les molécules en mouvement se trouvent arrêtées par une paroi quelconque (surface solide ou liquide), elles viennent se heurter contre elle comme des projectiles animés par une certaine force vive.

L'intégration de ces chocs correspond à ce que l'on a nommé la pression. Cette dernière sera donc d'une part proportionnelle au nombre des molécules en jeu, d'autre part à leur force vive moyenne.

En ce qui concerne cette dernière, un examen même

superficiel nous apprend qu'elle est *proportionnelle à la température*, la diffusion et la pression à volume constant augmentant avec elle. Cette solidarité est telle que les notions de chaleur et d'agitation moléculaire se confondent, *les phénomènes calorifiques étant l'expression extérieure de l'agitation moléculaire que l'on nomme parfois pour cette raison agitation thermique*. On nomme θ absolu la température à laquelle le mouvement thermique serait complètement arrêté. Il correspond conventionnellement

à -273° , le coefficient de dilatation des gaz étant de $\frac{1}{273}$.

La température absolue est la température comptée à partir de -273° . Dire que l'agitation thermique est proportionnelle à la température absolue n'a aucune signification puisque la *température absolue est la mesure même de cette agitation*.

L'énergie moléculaire. Vitesse moyenne. Parcours moyen.

La théorie cinétique a été abondamment développée mathématiquement. On trouvera ces développements dans tous les traités classiques. Grâce à eux, on a pu obtenir des chiffres dignes de foi pour la détermination d'un certain nombre de grandeurs moléculaires. En raison du principe d'Avogadro-Ampère, suivant lequel un même volume d'une masse gazeuse, pris dans des conditions identiques, contient toujours le même nombre de molécules, quelque soit le gaz ou la vapeur considérés, on est amené à admettre que la somme des énergies moléculaires de translation contenue dans un volume

déterminé d'un gaz quelconque (22^l,400 par exemple pour rapporter le volume à la molécule-gramme) est à la même température, la même pour tous les gaz.

On peut dès lors mesurer cette énergie. Elle est loin d'être négligeable. Dans une molécule-gramme d'un gaz quelconque, soit deux grammes d'hydrogène, par exemple, l'énergie de translation des molécules est égale à 34 milliards d'ergs; elle serait donc suffisante, si elle était convenablement orientée, pour élever 350 kilogrammes à une hauteur d'un mètre.

Connaissant $\frac{1}{2}mv^2$, on peut facilement calculer la vitesse moyenne d'une molécule. Pour l'hydrogène, elle s'élève à 1700 mètres à la seconde et à 420 mètres pour l'oxygène. En réalité on obtient le carré moyen des vitesses v^2 qui n'est pas tout à fait le carré de la vitesse moyenne à $\frac{1}{13}$ près. Mais cette vitesse ne peut se manifester en ligne droite dans les conditions de pression normale à cause du grand nombre d'autres molécules qu'elle rencontre sur son passage. Pour les gaz de l'air, on a calculé que le libre parcours moyen c'est-à-dire la moyenne des longueurs parcourues en ligne droite par une molécule entre deux chocs avec d'autres molécules n'était pas supérieur à un dixième de millimètre; le nombre de ces chocs peut donc être évalué à cinq milliards par seconde à 0° et à la pression normale.

Théorie cinétique des liquides.

La théorie cinétique des gaz a été généralisée d'abord

aux liquides. Les molécules d'un liquide sont agitées par un mouvement identique à celui des molécules gazeuses et les belles recherches de Gouy, puis de Jean Perrin, ont montré *qu'il faut chercher dans cette agitation l'origine du mouvement brownien* (voir volume V). Mais l'expansibilité due à cette agitation est équilibrée dans les liquides par les *forces attractives* auxquelles, faute de mieux, on a donné le nom de *forces de cohésion* et qui ont leur expression la plus complète dans les *forces capillaires* et la *tension superficielle* dont les travaux de Lippmann ont montré les étroites connexions avec les actions électriques. Du reste, les études expérimentales et théoriques de Van der Waals avaient ménagé une transition entre l'état gazeux et l'état liquide par la détermination des phénomènes qui se passent dans les gaz soumis à une forte pression au voisinage de leur température critique ; ces phénomènes lui avaient permis de mettre en évidence cette attraction mutuelle des molécules.

Par rapport à un solvant, *les molécules dissoutes d'une solution se comportent exactement comme les molécules d'un gaz*. La pression qu'elles exercent correspond à *la pression osmotique* et leur énergie de translation est suffisante pour produire un abaissement dans la température de solidification du mélange (lois de Blagden, de Raoult, etc.) et une diminution de sa tension de vapeur.

Théorie cinétique des solides.

Dans les solides, les forces de cohésion sont suffisantes pour empêcher le déplacement des molécules et l'agitation thermique semble limitée à des mouvements d'oscillation

autour d'une position fixe. Einstein qui a étudié théoriquement l'influence de la température sur la chaleur spécifique des solides est arrivé à la conclusion suivante : *dans un corps solide, chaque atome est sollicité vers sa position d'équilibre par des forces élastiques de telle sorte que, s'il en est écarté, il vibre avec une période déterminée.*

Il est intéressant que l'examen objectif, en tenant compte de notre théorie sur l'atome positif et sa liaison par les électrons interatomiques, nous ait conduit à une conclusion identique.

Energie interne de la molécule.

Nous avons vu plus haut que, pour les molécules mono-atomiques, l'énergie totale se confond avec l'énergie de translation; que, pour les molécules polyatomiques, elle était supérieure à cette dernière par suite de l'emmagasinement d'une certaine quantité d'énergie dans la molécule elle-même; nous avons donné les raisons pour lesquelles il semble préférable d'admettre que cette réserve d'énergie se trouve dans la molécule plutôt sous forme d'énergie élastique dans les liens interatomiques que sous forme d'énergie de rotation. C'est cette dernière notion que nous devons généraliser maintenant en lui donnant une forme concrète.

La molécule nous apparaît sous forme d'un système composé d'atomes rigides, peu déformables et d'électrons qui se comportent entre eux comme des liens parfaitement élastiques. Que va-t-il se produire si nous communiquons à ce système un mouvement par l'action d'un

choc? Il y aura, d'une part, déplacement si le système n'est pas fixé, d'autre part, tiraillement de chacune des masses rigides sur ses attaches élastiques. La cause disparue, l'énergie élastique, accumulée dans les liens aura pour effet de ramener les masses rigides à leur position première après un certain nombre d'oscillations autour de leur position d'équilibre.

Le système étant parfaitement solidaire, l'effet sera le même, que le choc porte sur les atomes en leur infligeant un déplacement ou sur les liens élastiques en y produisant une vibration.

Nous avons vu à propos des électrons interatomiques, ce qui se passe dans les molécules gazeuses. Les molécules mono-atomiques utilisent en énergie de translation toute l'impulsion reçue par le choc. Les molécules poly-atomiques transforment en énergie latente élastique une partie de cette impulsion. Il en résulte donc que les gaz composés de semblables molécules ont besoin d'une plus grande quantité d'énergie que les gaz mono-atomiques pour élever leur température d'un degré c'est-à-dire pour que leur molécule acquière le surcroît de force vive correspondant à cette élévation de température. Ils possèdent donc une capacité calorifique plus grande et cette dernière semble variable plutôt suivant la nature des liens interatomiques que suivant le poids des atomes qui composent la molécule.

Loi de Dulong et Petit.

Il n'en est pas de même dans les solides. L'énergie de translation est limitée à un mouvement d'oscillation

autour d'une position fixe à laquelle le lien élastique des électrons ramène les atomes ébranlés. L'énergie nécessaire à l'élévation de un degré est fonction du nombre des centres vibrants et non de la masse qui les compose. C'est ce que démontre péremptoirement la loi de Dulong et Petit, d'après laquelle il faut à peu près la même quantité de chaleur soit 6 calories pour élever de un degré la température d'un atome-gramme quelconque. Mathématiquement la loi de Dulong et Petit peut se formuler ainsi : *le produit de la chaleur spécifique d'un corps simple par son poids atomique donne toujours un nombre peu éloigné de 6*. Nous pouvons ainsi nous représenter facilement la cause de quelques exceptions que présente cette loi. Il est facile, en effet, d'admettre que certains systèmes, formés d'atomes légers unis par un grand nombre d'électrons interatomiques, se comportent comme des centres vibratoires et abaissent ainsi le nombre des calories nécessaires pour élever la température. Tel est le cas du carbone (principalement sous la forme cristallisée), du bore, etc., à la température ordinaire. Les liens interatomiques se comportent alors comme des liens rigides, non élastiques ; mais lorsque la température s'élève, la distance entre les atomes augmente, le bloc se désagrège et chaque atome devenant à nouveau un centre vibratoire, la capacité calorifique se rapproche de l'accord avec la loi de Dulong et Petit. Au contraire, plus la température s'abaisse, plus les liens élastiques se changent en liaisons rigides et la capacité calorifique s'abaisse de manière à devenir pratiquement nulle au voisinage du zéro absolu.

Composante longitudinale et composante transversale.

Pendant ces oscillations des atomes, les électrons interatomiques subissent dans tous les sens un tiraillement qui peut être ramené à deux composantes, l'une longitudinale et l'autre transversale. La première correspond à la traction exercée par le lien élastique sur le centre matériel qui tend à s'écarter de la position d'équilibre ; elle agit sur l'atome et est surtout *en rapport avec les phénomènes calorifiques* au sens large du mot. C'est la composition longitudinale ou matérielle.

La seconde s'exerce sur l'éther qu'elle fait vibrer à la manière d'une corde, en créant un champ électromagnétique oscillant avec une grande fréquence. C'est la composante transversale ou éthérée ; c'est l'*énergie rayonnante, comprenant les rayons lumineux proprement dits, les rayons infra-rouges, les rayons ultra-violet et les rayons X.*

La fréquence vibratoire de cette seconde composante est fonction de la tension à laquelle est soumise la liaison élastique. Peu considérable lorsque les atomes sont très rapprochés, elle augmente lorsque ceux-ci s'éloignent. Au cours des oscillations calorifiques des atomes, les électrons passent par une succession de tensions différentes suivant la position relative des centres matériels, avec un maximum d'autant plus grand que le mouvement a plus d'amplitude. Les vibrations transversales présentent donc une fréquence variable suivant cette tension, donnant la note la plus basse au moment où les atomes matériels sont le plus rapprochés et la note la plus élevée au moment de leur plus grande distance. *Cette manière de*

voir nous semble tout à fait d'accord avec le rayonnement du corps noir, et explique les raisons pour lesquelles le spectre émis par un corps incandescent est toujours un spectre continu.

Les électrons intra-atomiques ou extra-atomiques ne prenant pas part à ces oscillations (spectre de raies) ont toujours une tension fixe et, agissant comme résonateurs, amortissent une longueur d'onde (spectre d'absorption), exactement égale à celle qu'ils sont susceptibles d'émettre (spectre d'émission).

Les électrons interatomiques semblent immobilisés d'une manière d'autant plus rigide qu'ils appartiennent à une région plus profonde de l'atome. Il en résulte une fréquence extrême des vibrations auxquelles ils donnent naissance quand ils sont ébranlés. C'est le spectre des rayons X, dépouillé d'harmoniques et dont les lignes, suivant la loi de Moseley, se déplacent vers les plus grandes fréquences, proportionnellement à la racine carrée du nombre ordinal. Ces faits s'expliquent très bien objectivement par nos modèles atomiques et les conditions d'équilibre qui les déterminent (volume I, chapitre vi).

Inversement, la résonance d'une liaison interatomique par rapport à une vibration de l'éther peut avoir pour résultat la mise en œuvre de la composante longitudinale et l'oscillation de l'atome matériel (transformation de la lumière en chaleur); mais si par suite de la masse ou de la fixation de l'atome dans sa position, cette composante longitudinale ne peut entrer en action, on peut observer, soit le départ de l'électron s'il est mal fixé comme dans une molécule diffuse (effet photoélectrique) soit sa vibra-

tion harmonique (phosphorescence) si ses extrémités sont relativement fixes comme dans les molécules continues.

La conductibilité calorifique s'effectuera donc directement dans tous les sens dans les molécules diffuses, dans un sens déterminé dans les molécules continues, mal et indirectement dans les corps à molécules fermées. Les faits sont absolument d'accord avec cette hypothèse.

Comparaison avec un système libre de deux sphères électrisées réunies par un lien élastique.

Pour bien établir par une image concrète nos idées sur les vibrations d'un système moléculaire, imaginons ou construisons un système formé de deux sphères métalliques réunies par un lien de caoutchouc. Chargeons les deux sphères d'électricité de même sens (positive par exemple pour nous rapprocher de notre système atomes-électrons). La répulsion qu'elles exerceront l'une sur l'autre les empêchera de venir au contact et nous pouvons considérer cette répulsion comme suffisante pour produire une certaine tension du lien élastique (*fig. 77*).

Le système sera en équilibre lorsque cette tension neutralisera exactement la force répulsive des deux sphères supposées complètement libres.

Si, à ce moment, nous donnons une impulsion quelconque à l'une des deux sphères, le système tendra à revenir à sa position d'équilibre par une série d'oscillations, amenant alternativement un rapprochement des deux sphères avec relâchement du lien élastique, et un éloignement augmentant sa tension.

On pourra alors considérer le mouvement de va et

vient des sphères et la vibration du lien élastique qui, si

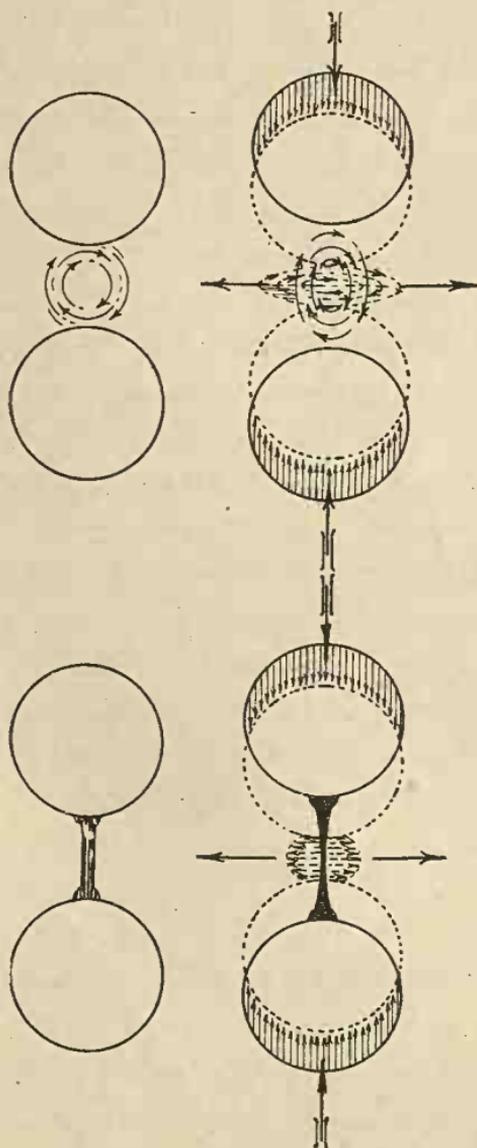


Fig. 77.

En haut : à gauche, deux sphères unies par un lien élastique ;

à droite, deux atomes d'hydrogène unis par un électron au repos (molécule d'hydrogène).

En bas : à gauche, déplacement des deux sphères par vibration du lien élastique ;

à droite, déplacement des deux atomes d'hydrogène d'une molécule par vibration de l'électron interatomique.

sa tension est suffisante, pourra se communiquer à l'air ambiant et être perçu par l'oreille sous forme d'ondes

sonores. Il y aura donc par rapport à la direction du lien élastique une résultante longitudinale se traduisant par des effets mécaniques et une résultante transversale donnant naissance à des phénomènes acoustiques.

Les mêmes effets seraient obtenus si, au lieu d'agir sur l'une des sphères, nous agissions sur le lien élastique en le faisant vibrer soit mécaniquement à l'aide d'un archet, soit mieux encore par un phénomène de résonance en produisant dans son voisinage la note qu'il est susceptible d'émettre dans sa position d'équilibre.

L'analogie avec notre système atomes-électrons est facile à saisir. Si un atome est déplacé mécaniquement ou de toute autre manière, sur sa position d'équilibre, ou si l'électron entre en vibration par résonance lumineuse (le mot étant pris dans le sens le plus large) le système est agité d'une série d'oscillations pouvant se décomposer en deux résultantes : l'une longitudinale, correspondant aux mouvements oscillatoires de l'atome (phénomènes calorifiques), l'autre transversale communiquant à l'éther ambiant des oscillations électromagnétiques (énergie rayonnante, phénomènes lumineux dans le sens le plus large du mot).

Principes de la conservation et de la dégradation de l'énergie.

Les principes de la conservation et de la dégradation de l'énergie reçoivent également de ce chef une représentation concrète.

Un mouvement ne peut s'amortir que par un autre mouvement ou une vibration transversale de l'éther ;

inversement, une vibration transversale de l'éther ne peut s'amortir qu'en produisant une vibration transversale de l'électron mettant en jeu plus ou moins la composante longitudinale laquelle se traduit par un mouvement matériel. Un mouvement se transforme en chaleur en rapprochant brusquement des atomes matériels qui oscillent autour de leur position d'équilibre (arrêt d'un projectile, frottement, etc...). L'électricité se transforme en chaleur en déplaçant les électrons de la molécule diffuse et en produisant ainsi des oscillations des centres atomiques. Nous venons de voir comment la lumière se transforme en chaleur et nous pourrions longuement poursuivre cette représentation thermodynamique si elle ne nous entraînait pas trop loin du cadre de cet ouvrage.

Néanmoins, toutes les fois que les manifestations de l'énergie sont dues à un déplacement de matière (*lato sensu*, énergie cinétique) ou d'électrons (énergies élastique, électrique et chimique), on peut utiliser les composantes longitudinales et transversales ; ce sont les formes d'énergie supérieures pouvant se transformer intégralement les unes dans les autres. Lorsqu'il s'agit de transmission par l'éther (énergie radiante) il n'est possible d'utiliser que la composante transversale, le rendement énergétique est forcément inférieur principalement si l'on veut recueillir et utiliser la composante longitudinale. Ce sont les formes inférieures de l'énergie, et les phénomènes calorifiques étant les plus actifs dans la décomposition de l'énergie en ses deux composantes, la chaleur est le facteur le plus important de la dégradation ou de la dissipation de l'énergie.

CHAPITRE V

ÉQUILIBRES CHIMIQUES

La loi des masses.

Pour que se manifestent les actions qui modifient l'arrangement moléculaire des atomes en présence, c'est-à-dire pour qu'il se produise *une réaction chimique*, il est nécessaire que les molécules primitives contenant des atomes réagissants soient placées à *une distance assez faible* pour que les influences mutuelles de leurs composants (atomes ou électrons) puissent se manifester.

L'agitation moléculaire que nous avons étudiée plus haut a pour résultat de les amener en contact les unes des autres pour qu'elles s'entrechoquent. Le mot *contact* est pris ici dans le sens pratique comme le mot *choc*, indépendamment des hypothèses sur la nature intime de ce choc ou de ce contact.

Si les conditions extérieures sont favorables à la réaction, celle-ci se manifestera *avec une vitesse d'autant plus grande que les contacts entre molécules différentes seront plus nombreux*. Or ces contacts auront d'autant plus de chances de se produire que, dans un espace déterminé (l'unité de volume, si nous voulons) les diverses sortes de molécules seront elles-mêmes plus nombreuses.

Le nombre de molécules dans l'unité de volume est ce que l'on appelle la concentration. La vitesse de la réaction entre deux corps A et B sera donc proportionnelle : 1° à la concentration de A ; 2° à la concentration de B ; 3° à une grandeur constante d'affinité qui est déterminée en premier lieu par la nature chimique de A et de B, en second lieu par les conditions physiques de la réaction (température, pression, éclaircissement, etc...). La vitesse est donc proportionnelle au produit de ces trois facteurs et nous pouvons écrire l'équation :

Vitesse de réaction $v =$ constante d'affinité k

$$\times \text{concentration de A, } c \times \text{concentration de B, } c',$$

$$v = kcc'.$$

Mais au fur et à mesure que se produit la réaction, d'autres corps prennent naissance : C et D par exemple. Entre ces deux corps nouveaux existera une constante d'affinité ayant pour tendance de reconstituer A et B. Les réactions chimiques sont réversibles, au moins jusqu'à un certain point, ainsi que le montrent les études sur la dissociation, les équilibres chimiques, etc. Les produits d'une réaction C et D, en effet, peuvent logiquement reproduire les corps primitifs A et B, puisque le nombre des atomes en présence n'a pas changé (conservation de la masse) et qu'entre ces atomes, il existe un état stable confirmé par l'existence même des molécules A et B. Par suite de la continuité des phénomènes, cette constante d'affinité peut être modifiée par les conditions physiques de la réaction, mais n'est pas annihilée ; on peut donc écrire que les corps C et D par leurs réactions auront une

tendance à reconstituer A et B et que cette tendance se manifestera avec une vitesse v' , proportionnelle à une nouvelle constante d'affinité k_1 à la concentration de C (c_1) et à la concentration de D (c'_1). Nous aurons donc :

$$v' = k_1 c_1 c'_1.$$

Lorsque cette vitesse devient appréciable, elle viendra en déduction de la vitesse v puisqu'elle sera dirigée en sens inverse, cette réaction ayant pour résultat de défaire ce que la réaction précédente aura effectué. Enfin, lorsqu'elle sera devenue égale, c'est-à-dire qu'en chaque unité de temps, il se produira autant de molécules A et B aux dépens de C et de D que de molécules C et D aux dépens de A et de B, il s'établira un équilibre. Cet équilibre sera un équilibre statistique, c'est-à-dire que la réaction semble s'arrêter si l'on considère un très grand nombre de molécules, alors que les deux réactions inverses continuent de se produire au hasard des rencontres, mais dans un rapport tel que leurs effets contraires se neutralisent.

Nous pouvons résumer toutes les considérations précédentes dans les deux formules suivantes :

Il y a équilibre chimique lorsque :

$$kcc' = k_1 c_1 c'_1.$$

C'est la *loi fondamentale de la statique chimique*.

Lorsqu'il n'y a pas équilibre, la réaction se produit avec une vitesse déterminée par la formule suivante :

$$V = v - v' = kcc' - k_1 c_1 c'_1.$$

C'est la *loi fondamentale de la dynamique chimique*.

Ces deux lois ne sont pas autre chose que deux expressions différentes d'une loi plus générale dite *loi d'action des masses*.

Cette loi est due à Berthollet qui a très nettement établi : 1° Que les corps *n'agissent qu'en contact immédiat* ; 2° Que leurs combinaisons sont déterminées par l'*affinité des diverses substances entre elles* ; 3° Que *l'état d'équilibre final dépend des rapports quantitatifs entre les substances chimiques réagissantes*.

On le voit : les diverses conditions et les divers facteurs sont très nettement définis. Malgré cela, on appelle couramment en France la *loi des masses*, loi de Guldberg et Waage. Le mérite des savants scandinaves, qui du reste citent Berthollet comme point de départ, n'est certes pas minime ; car ils ont rendu la loi plus rigoureuse, d'une part en la soumettant à une expérimentation très variée, d'autre part en lui donnant une expression mathématique permettant d'en tirer un certain nombre de déductions pratiques. Néanmoins, il est bon de rendre à Berthollet la première place qui lui est due et que des historiques tendancieux lui contestent plus ou moins hypocritement. Citons par exemple : *L'évolution d'une Science : la Chimie*, par Ostwald (p. 210), et la *Chimie Générale* de Nernst (2^e volume, p. 20), qui annihilent Berthollet en le plaçant, d'une part, entre Wenzel et Bergmann auxquels ils attribuent la priorité de la découverte et, d'autre part, Guldberg et Waage dont la part est, d'après eux, assez prépondérante pour que la loi doive porter leurs noms.

Règle de Berthollet.

La loi des masses ne demande aucune explication aucune interprétation lorsque le système réagissant est homogène, c'est-à-dire lorsqu'il s'agit d'une masse gazeuse ou d'une solution vraie. Dans ces conditions un équilibre est atteint dès que $kcc' = k_1c_1c'_1$. On voit donc, à première vue, que *plus k sera grand par rapport à k_1 , plus la réaction se rapprochera de la réaction complète*; celle-ci représente une limite qui ne peut être théoriquement atteinte que si k_1 est nul.

Néanmoins, d'autres éventualités sont susceptibles de se produire. En effet, les corps produits par la réaction peuvent ne pas être solubles dans le milieu où elle se produit et *sortir du système, soit à l'état gazeux, soit à l'état solide*. Si, dans ces conditions, on admet l'insolubilité complète de C ou de D, le second terme de l'équation devient pratiquement nul puisque c_1 ou c'_1 se rapprochent de zéro et la réaction se poursuit jusqu'au bout. D'où la règle pratique de Berthollet, dérivant de sa loi théorique : à savoir que, *dans les solutions, les réactions donnant naissance à des corps gazeux ou à des précipités insolubles ont tendance à se produire de préférence aux autres*. Cette particularité est constamment utilisée dans l'analyse chimique et la préparation des corps. On voit qu'il ne s'agit nullement là d'une loi empirique, comme on le dit trop souvent, mais bien d'un phénomène parfaitement rationnel.

La loi des masses et les milieux hétérogènes.

Mais s'il est facile de définir la concentration dans un

milieu homogène, il n'en est plus de même lorsque les corps en réaction sont séparés en différentes phases c'est-à-dire lorsque le milieu est *hétérogène*. Il est évident que, dans ces conditions, la signification des masses en réaction n'est plus la même. Le contact des molécules, nécessaire à l'échange chimique ne peut se produire, en effet, qu'*au niveau des surfaces qui séparent les phases les unes des autres*. Il est encore facile d'exprimer la concentration d'un gaz, qui devient sa pression partielle (à une température donnée) sur la surface de l'autre phase. Mais il est plus difficile de représenter la concentration à la surface d'une phase solide ; aussi est-on porté à négliger ce facteur que l'on peut regarder comme constant. En partant donc de la loi des masses, on peut arriver *par des calculs relativement simples à donner des bases rationnelles aux équilibres hétérogènes les plus complexes*. La discussion des transformations particulières que doit subir l'expression mathématique de la loi des masses suivant chaque cas particulier, influant sur la définition des concentrations, nous entraînerait trop hors des limites de cet ouvrage et, du reste, se trouve avec détails dans tous les traités de chimie générale.

Les constantes d'affinité et les lois de Berthelot.

Nous devons également nous préoccuper des modifications qui peuvent être apportées aux valeurs respectives de k et de k' par les conditions extérieures (température, pression, etc.). D'une manière générale, les influences agissant de la même manière sur k et k' n'auront aucune action sur l'équilibre final puisqu'ils multiplient d'une

manière égale les deux termes de l'équation. Nous pouvons donc négliger au point de vue de l'équilibre l'action accélératrice qu'exerce la température sur toutes les réactions chimiques. Nous aurons, du reste, à revenir sur cette action à propos de la cinétique chimique.

Mais les constantes d'affinité k et k' demandent à être définies d'une manière plus concrète. Ce que nous avons déjà dit de l'affinité à propos de la valence, de la forme des atomes et des électrons interatomiques (volume I), nous dispense d'insister sur l'importance capitale du rôle joué par les phénomènes électriques dans cette affinité. *La meilleure mesure de l'affinité, quand elle est possible, est la détermination de la force électromotrice des assemblages galvaniques.*

Mais, cette méthode ne pouvant s'appliquer à tous les cas, on a été porté à chercher une solution plus générale dans la mesure de la chaleur dégagée au cours de la réaction.

Cette étude a été développée par le génie expérimental de Berthelot qui, dans son essai de mécanique chimique, crut pouvoir la résumer en trois principes :

1° *Le principe des travaux moléculaires* : la quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction.

2° *Le principe de l'état initial et de l'état final* : si un système de corps simples ou composés pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par suite de ces

changements dépend uniquement de l'état initial et final du système ; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires.

3° *Le principe du travail maximum* : 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.

Les deux premiers principes sont rigoureusement exacts. Ils sont vérifiés par l'expérience et sont d'accord avec le principe de la conservation de l'énergie dont ils peuvent être théoriquement déduits.

Le troisième principe n'est pas aussi rigoureux, mais permet néanmoins en pratique de prévoir un grand nombre de réactions. Il s'applique notamment lorsque des substances solides réagissent pour donner naissance à d'autres substances solides et lorsque la température à laquelle se passe la réaction est peu élevée.

Il est, au contraire, en défaut lorsque la température est très élevée et que la réaction porte sur des liquides ou des gaz. Une déduction plus rigoureuse du deuxième principe de la thermodynamique, le principe de la dégradation de l'énergie, montre que la différence entre *le travail maximum* fourni par un phénomène isotherme A , et *l'effet thermique* U est égal au produit de la température absolue par le rapport $\frac{dA}{dT}$. Pour que le principe du travail maximum soit rigoureux, il faudrait que l'effet thermique soit égal au travail maximum c'est-à-dire que $A - U = 0$. Il serait donc nécessaire que $T \frac{dA}{dT} = 0$. Cette annulation

peut être observée soit par l'annulation de T et, en effet, le principe du travail maximum est rigoureux au zéro absolu, soit par l'annulation de $\frac{dA}{dT}$ c'est-à-dire par la *constance du travail maximum et, par cela même, de l'effet thermique à toute température*. Ce second point n'est pas vérifié par l'expérience dans nombre de cas. Il en résulte que le principe du travail maximum doit être corrigé et l'on peut dire d'une manière générale qu'aux basses températures, les combinaisons accompagnées d'un dégagement de chaleur (exothermiques) ont surtout tendance à s'effectuer, et, qu'aux températures élevées, se produisent de préférence celles qui s'accompagnent d'absorption de chaleur (endothermiques).

Si nous rapprochons cette proposition de notre représentation objective des phénomènes thermiques, nous verrons qu'à basse température, on peut surtout prévoir des rapprochements d'atomes (association) et à haute température des écartements d'atomes (dissociation).

Lois de déplacement de l'équilibre.

On voit donc les rapports étroits qui lient les constantes d'affinité à la quantité de chaleur dégagée par la réaction. D'autre part Van t'Hoff a établi que le rapport $\frac{k}{k_1}$ c'est-à-dire la constante d'équilibre (si l'on transforme l'équation de la loi des masses de la manière suivante : $\frac{cc'}{c_1c'_1} = \frac{k}{k_1} = K$, constante d'équilibre) varie avec la température suivant la loi : $\frac{d \log K}{dT} = -\frac{U}{RT}$, dans laquelle U est l'effet ther-

mique, R la constante des gaz, T la température absolue.

L'intégration de cette équation donne :

$$\text{Log } K = \frac{U}{RT} B. \text{ B étant une constante.}$$

Si U est plus grand que 0, K diminue lorsque la température augmente, c'est-à-dire que k_1 grandit par rapport à k_2 , l'équilibre se déplace donc de la droite vers la gauche de l'équation c'est-à-dire dans le sens où elle se fait avec absorption de chaleur ; le sens normal de gauche à droite étant celui qui s'accompagne de dégagement de chaleur.

Il résulte de la loi de Van t'Hoff que si l'on chauffe à volume constant un système chimique, le déplacement de l'équilibre a lieu vers la direction suivant laquelle la réaction se fait avec absorption de chaleur.

La pression agit aussi sur la constante d'équilibre, mais il est bien nécessaire de distinguer, ce qui n'a pas toujours été fait avec une clarté suffisante, entre la pression partielle d'un gaz qui correspond à sa concentration et agit chimiquement et la pression totale qui peut être exercée par une substance quelconque et agit physiquement.

On comprend d'intuition, et l'on peut du reste démontrer rigoureusement, que si une réaction a pour résultat une augmentation du volume total du corps (production d'un gaz, d'une vapeur, d'un corps de densité moindre, etc.) la pression peut jusqu'à un certain point contrebalancer l'action chimique en s'opposant à cette augmentation de volume. C'est la loi de Le Chatelier suivant

laquelle, si l'on comprime un système chimique à température constante, le déplacement de l'équilibre a lieu vers la direction suivant laquelle la réaction s'accompagne d'une diminution de volume.

On peut du reste réunir la loi de Van t'Hoff à celle de Le Chatelier, comme l'a fait ce dernier auteur, et dire d'une manière plus générale : *tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré* ; ainsi formulée, cette loi devient un cas particulier d'un principe encore plus général ; celui de l'égalité de l'action et de la réaction (Loi de Lenz).

Loi des phases.

Nous voyons donc que, d'une part, en définissant très exactement ce qu'il faut entendre par concentration suivant les cas, d'autre part, en tenant compte des modifications qu'apportent aux constantes d'affinité les modifications dans les conditions extérieures (température, pression) la loi des masses a une portée absolument générale et que tout équilibre peut être ramené à la formule fondamentale :

$$kcc' = k_1c_1c'_1.$$

Il est également possible d'en déduire une règle très intéressante en pratique, car elle permet de prévoir les conditions d'équilibre d'un système résultant de la séparation ou du mélange de plusieurs corps (ciments, mor-

tiers, alliages, solidification des roches, etc...). C'est la *règle des phases*, due à Gibbs qui détermine le nombre des phases nécessaires pour obtenir un équilibre complet, le nombre des molécules chimiques en présence, la température et la pression étant déterminées.

Ce nombre y est égal au nombre de molécules n augmenté de 2 :

$$y = n + 2.$$

Voici nous semble-t-il le moyen le plus accessible par lequel on peut arriver à cette équation.

Un équilibre des trois molécules (composants chimiques) x, y, z , dans des conditions déterminées de température et de pression, doit satisfaire aux conditions suivantes :

$$k_c c_x c_y c_z = k_1 c_{1x} c_{1y} c_{1z} = k_2 c_{2x} c_{2y} c_{2z} = \text{etc} = A.$$

Si nous remplaçons les constantes d'affinité par leur valeur en fonction de p et de T , et les concentrations par des coefficients de x , de y et de z , nous obtenons les équations suivantes :

$$\begin{aligned} F(pT)axbycz &= F_1(pT)a_1x b_1y c_1z \\ &= F_2(pT)a_2x b_2y c_2z = \text{etc} = A. \end{aligned}$$

Nous avons donc un certain nombre d'équations pour la détermination de p , de T , de x , de y et de z .

Chaque équation correspond à la composition d'une phase et il est à remarquer que, contrairement à la démonstration de Nernst, il n'est pas nécessaire que chaque phase contienne tous les corps x, y, z . Pour que toutes les inconnues soient déterminées, il faudra donc cinq équations.

tions, c'est-à-dire cinq phases soit $n + 2$. S'il n'existe que quatre phases, une inconnue ne sera pas déterminée ; le système sera univariant ou possédera un degré de liberté. S'il n'en existe que trois, il sera bivariant et ainsi de suite.

En pratique, surtout s'il s'agit de phases solides, dans lesquelles l'action chimique de la phase gazeuse est minime (alliages, roches, etc.) la variable la plus intéressante est la température. Si elle est fixée, c'est-à-dire si le système n'a plus aucun degré de liberté, la stabilité de ce dernier est précaire, puisqu'une modification de la température extérieure réclamerait un nouvel équilibre, c'est-à-dire une nouvelle composition des phases. A plus forte raison, si le nombre de phases en présence excède le chiffre des équations, ce qui peut se produire exceptionnellement (trempe), le système est forcément instable et tend à la disparition des phases en excès.

CHAPITRE VI

REACTIONS CHIMIQUES

Nous venons de voir que la loi des masses est la base de la statique chimique, c'est-à-dire qu'elle est la règle sur laquelle s'établissent tous les équilibres chimiques. C'est aussi son application qui domine l'histoire de la cinétique chimique c'est-à-dire des réactions chimiques considérées non plus à l'état de repos comme dans les équilibres mais à l'état de mouvement entre deux équilibres.

La vitesse de réaction.

L'élément le plus intéressant de la cinétique chimique est l'étude de la vitesse avec laquelle s'effectuent les transformations, ayant pour effet de modifier la composition des molécules en présence, de manière à aboutir à un nouvel équilibre plus stable. Cette vitesse est mesurée par le rapport entre la quantité de matière transformée et le temps nécessaire à cette transformation. Mais là, à l'inverse de ce qui se passe en statique, intervient la notion de la variabilité continue de la composition du milieu, variabilité provoquée par la réaction elle-même. Nous sommes donc obligés de considérer un temps extrêmement bref, pendant lequel on peut considérer que la

composition du milieu reste constante ; ce sera le temps dt pendant lequel une très petite quantité de matière dx sera transformée, et la vitesse à ce moment-là correspondra au rapport $\frac{dx}{dt}$, dérivée des différentielles de la quantité de matière transformée et du temps.

Si nous nous reportons aux équations fondamentales, nous aurons :

$$v = kcc' \quad \text{et} \quad v_1 = k_1c_1c'_1.$$

Mais lorsqu'une quantité x a été transformée, la concentration dans la première équation est diminuée de cette quantité qui augmente au contraire la concentration c et c' de la seconde. On a donc :

$$v = k(c - x)(c' - x) \quad \text{et} \quad v_1 = k_1(c_1 + x)(c'_1 + x).$$

La vitesse de réaction sera égale à la différence de ces deux vitesses de sens contraire, soit :

$$\frac{dx}{dt} = k(c - x)(c' - x) - k_1(c_1 + x)(c'_1 + x).$$

Mais nous pouvons considérer le cas le plus simple, et admettre en premier lieu que la réaction se poursuit pratiquement jusqu'au bout. Dans ce cas $k_1(c_1 + x)(c'_1 + x)$ peut être négligé. Il nous reste donc :

$$\frac{dx}{dt} = k(c - x)(c' - x),$$

ce qui correspond à une réaction bimoléculaire ; mais dans bien des cas (par exemple dans les hydratations en présence d'eau) on peut considérer qu'une seule des concentrations se modifie et nous parvenons à la formule

très simple des réactions monomoléculaires $\frac{dx}{dt} = k(c - x)$ dont l'intégration pour le temps t donne :

$$\frac{1}{t} \log \text{nat.} \frac{c}{c - x} = \text{constante.}$$

De même, l'intégration de la formule des réactions bimoléculaires donnerait :

$$\frac{1}{t(c - c')} \log \text{nat} \frac{c'(c - x)}{c(c' - x)} = \text{constante.}$$

Mais si l'on emploie des concentrations équivalentes des deux molécules, cette expression se simplifie car si $c = c'$ on a au début $\frac{dx}{dt} = k(c - x)^2$ dont l'intégration donne $\frac{x}{t(c - x)c} = \text{constante.}$

Vitesse dans les réactions bimoléculaires.

Il existe entre les réactions monomoléculaires et les réactions bimoléculaires une différence importante qui permet de les distinguer expérimentalement.

La constante des premières est indépendante des unités de concentration choisies, tandis que les constantes des réactions bimoléculaires changent suivant ces unités.

En effet si au lieu de c , on a nc , la formule des réactions monomoléculaires devient $\frac{1}{t} \log \text{nat.} \frac{nc}{nc - nx} = K$ d'où n disparaît complètement par réduction. La formule des réactions bimoléculaires prend, au contraire, la forme

$$\frac{1}{tn(c - c')} \log \text{nat.} \frac{nc'n(c - x)}{ncn(c' - x)} = K \text{ qui garde après simpli-}$$

fication un facteur n au dénominateur. La constante des réactions bimoléculaires varie donc avec la concentration.

On peut aussi considérer le cas des réactions tri, quadrimoléculaires, mais il s'agit là de faits exceptionnels en pratique ; le plus souvent lorsque plus de deux molécules sont mises en jeu dans une réaction, celle-ci s'opère en plusieurs temps et peut se ramener à plusieurs réactions bimoléculaires successives.

L'affinité et la résistance chimique.

Nous venons de voir comment on doit interpréter les concentrations de la loi des masses en dynamique chimique ; nous devons maintenant nous préoccuper de la définition exacte de K , c'est-à-dire de la constante d'affinité considérée à ce point de vue spécial.

Nous devons nous demander d'abord pourquoi les réactions ne sont pas instantanées ; en effet, le nombre des rencontres ne saurait être le seul facteur en jeu ; car il est de notion banale que pour des concentrations identiques, *la vitesse de réaction varie considérablement suivant la nature des corps en présence*. D'une manière générale, les réactions de la chimie minérale s'opèrent souvent avec une vitesse si grande qu'elles paraissent instantanément complètes, alors que celles de la chimie organique demandent pour s'effectuer un temps beaucoup plus long. Or, les premières se passent le plus souvent comme nous allons le voir *entre ions libres plutôt qu'entre molécules fermées* et ce fait doit nous indiquer de quel côté nous devons diriger nos recherches.

L'intensité d'un phénomène est évidemment en raison directe des facteurs qui le déterminent et en raison inverse de ceux qui s'y opposent. Les concentrations ne se modifiant pas, la vitesse de réaction, c'est-à-dire le facteur K , est donc égale à *l'ensemble des forces d'affinité divisé par la résistance chimique*.

C'est sur cette dernière que nous devons porter notre attention. Ce serait nullement une explication que de dire, comme on le fait souvent, qu'il s'agit là d'un *frottement*. On se contenterait ainsi d'une analogie forcée, d'un mot qui n'aboutit à aucune image concrète. Il semble pourtant facile de se rendre compte de la nature de cette résistance. L'affinité chimique pouvant être définie par les forces électrostatiques mises en jeu, on peut dire que la résistance résultera principalement de la manière dont seront répartis les électrons interatomiques dans les substances en réaction. Si celles-ci se trouvent sous la forme de fragments moléculaires possédant des charges opposées, la résistance sera réduite au minimum ; si, au contraire, il ne se trouve en présence que des molécules électriquement neutres parfaitement stables, elle pourra devenir considérable au point de s'opposer à la réalisation d'une molécule encore plus stable dans les conditions de température et de pression considérées. *L'équilibre apparent n'est plus qu'un faux équilibre*. Un exemple fixera facilement cette idée. La chaleur qui se dégage par la combinaison de l'hydrogène et de l'oxygène, montre bien qu'à la température ordinaire, la molécule d'eau est plus stable que les systèmes O^2 et H^2 . Néanmoins un mélange d'oxygène et d'hydrogène peut persister, pour ainsi dire,

indéfiniment à la température ordinaire et ne se combine que sous l'intervention d'un élément extérieur. On peut discuter pour savoir si, à la température ordinaire, la vitesse de réaction entre O^2 et $2H^2$ est nulle ou si elle est seulement infiniment faible ; nous croyons qu'il ne s'agit là que de considérations académiques sans contact avec les faits. Le fait expérimentalement acquis, c'est que, à la température ordinaire, les molécules O^2 et H^2 , ou du moins l'immense majorité de ces molécules n'ont aucune tendance à réagir ensemble pour former H^2O . Il n'en serait pas de même si, au lieu de partir de O^2 et H^2 , nous avions comme point de départ O^{--} et $2H^+$ ou O^{++} et $2H^-$ ou OH^- et H^+ . Dans ce cas, la combinaison aurait lieu avec la vitesse caractéristique des réactions ioniques. Il en ressort à l'évidence que la raison de ce faux équilibre réside dans la résistance du système $O^2 + 2H^2$, c'est-à-dire dans la solidité de ces deux molécules.

Nous pouvons donc concevoir que le *meilleur moyen d'accélérer une réaction consiste à agir sur les liens interatomiques qui forment le ciment de la molécule de manière à amener la rupture ou l'imminence de rupture de celle-ci*. Examinons dans quelles conditions cette éventualité peut être réalisée.

L'ionisation des solutions.

Un vieil axiome dit : *corpora non agunt, nisi soluta* ; les corps n'agissent qu'à l'état de solution. Sans lui donner une valeur rigoureuse, cette proposition représente bien la généralité des faits. Si l'on analyse le phénomène,

on voit d'abord que la dissémination des molécules augmente considérablement les chances de contact, puisque, dans un milieu homogène, la concentration est une fonction de la masse réagissante entière, alors que, dans les systèmes hétérogènes, elle est seulement fonction de l'étendue des surfaces de contact. Mais ce facteur n'est pas suffisant ; car comment expliquer que les réactions entre sels minéraux (par exemple NaCl et AgAzO³) sont instantanées alors que les réactions entre éthers sont, au contraire, très lentes ?

Une mesure de la conductibilité des deux solutions nous donne immédiatement la clef du phénomène. Dans les solutions salines, les éléments ne se trouvent pas à l'état de molécules neutres, mais bien d'ions possédant des charges positives et négatives en proportions suffisantes pour assurer l'électroneutralité de la solution. La solution étherée, au contraire, ne présente qu'une conductibilité voisine de celle de l'eau pure ; les corps dissous s'y présentent donc sous forme de molécules électriquement neutres.

Le grand mérite d'Arrhénius a été d'affirmer que les ions préexistent à l'établissement du courant et que, dans la solution d'un électrolyte, la molécule se trouve dissociée en fragments chargés d'électricité de nom contraire. Nous verrons plus loin les conditions et les causes internes de cette rupture moléculaire.

Pour le moment, retenons seulement que la solution provoque, dans un grand nombre de molécules, une fragmentation en ions électriquement chargés. Cette rupture préalable détruit donc la cause principale de la résistance

chimique ; ce terme devenant pratiquement nul, la valeur du coefficient K devient infinie et la vitesse de la réaction ne dépend plus que du nombre des contacts entre les ions, l'ionisation étant à peu près complète dans les solutions étendues et la formation d'ions aux dépens de molécules neutres dans les solutions non étendues étant, pour ainsi dire, instantanée.

Rupture mécanique des molécules.

La notion de la solidité plus ou moins grande de la ou des molécules en présence nous apparaît donc sous une forme plus concrète et son rôle apparaît clairement dans un grand nombre de phénomènes chimiques. Nous avons déjà comparé la situation respective des atomes dans certaines molécules à celle d'un arc tendu. Ce sont les molécules où l'écart entre les surfaces de combinaison semble considérable et qui se forment avec absorption de chaleur en même temps que d'autres corps nettement exothermiques. Ces composés, auxquels on a peut-être tort de donner le nom de composés endothermiques (car si l'on part des atomes, il ne semble pas y avoir de composés endothermiques proprement dits ; il y aurait donc des réactions endothermiques, s'effectuant avec absorption de chaleur, mais non des corps endothermiques), ces composés *ont une molécule fragile et le plus léger effort suffit à la rompre*. La chaleur dégagée dans cette décomposition assure ensuite la continuité du phénomène. Ce sont les corps qui explosent au choc parmi lesquels figurent des produits de laboratoire tels que les chlorures, bromures et iodures d'azote, et des produits d'une grande importance indus-

trielle, tels que les fulminates et certains explosifs nitrés (nitroglycérine, panclastite, etc.). Il est vraisemblable que le *primum.movens*, dans ce cas, est la *rupture mécanique* d'un certain nombre de molécules instables.

Ionisation par choc.

De ces ruptures grossières, on peut rapprocher les dislocations moléculaires qui sont effectuées par des projectiles assez petits pour agir sur une molécule isolée. Les électrons émis par un corps radioactif, par une cathode soumise à une grande différence de potentiel, par un métal sous l'action de la lumière (effet photo-électrique), de la chaleur (corps incandescents), peuvent posséder une force vive suffisante pour briser les molécules gazeuses qu'ils rencontrent. Il en est de même des particules positives animées de grandes vitesses telles que les particules d'hélium formant les rayons α , celles qui constituent les rayons canaux ou celles qui s'échappent des corps incandescents. Cette fragmentation des molécules se traduit par l'ionisation du gaz ambiant. Les débris moléculaires peuvent également, dans un champ électrique, subir une accélération suffisante pour former eux-mêmes des projectiles et produire une ionisation secondaire. Ces phénomènes, admirablement étudiés au point de vue physique par J.-J. Thomson, n'ont pas, semble-t-il, éveillé chez les chimistes toute la curiosité qu'ils mériteraient. Pourtant, c'est à eux qu'il faut attribuer les réactions chimiques variées que l'on observe sous l'action des corps radioactifs, des rayons cathodiques et surtout de l'étincelle et de l'effluve électriques. Cette dernière pré-

sente une importance industrielle de plus en plus grande dans la production de l'ozone par fracture de la molécule O^2 et des composés oxygénés de l'azote (azote actif de Strutt ; v. plus loin aux modifications allotropiques, pour plus de détails et pour la bibliographie consulter *Electronique et Biologie*, chapitres xx et xxiv).

Rôle de la chaleur.

L'ionisation des gaz sous l'influence des projectiles négatifs et positifs s'échappant des gaz incandescents forme une transition naturelle entre les ruptures moléculaires produites par des actions mécaniques et celles qui s'effectuent sous l'influence de la chaleur. Si nous étudions globalement l'accélération apportée à la vitesse des actions chimiques par l'élévation de la température, elle apparaît immédiatement énorme. Van t'Hoff, qui l'a étudiée expérimentalement, est parvenu à une loi empirique suivant laquelle la vitesse de réaction double ou triple pour chaque élévation de température de 100° . Pour les températures comprises entre 0 et 100° , cela correspondrait à plus de la vingtième puissance de la température absolue, si le degré thermique était le seul facteur variable.

$$T^x = 2(T - 10)^x$$

$$\text{d'où } x \log. T = \log. 2 + \log. (T - 10)^x$$

$$x[\log. T - \log. (T - 10)] = \log. 2.$$

$$x = \frac{\log. 2}{\log. T - \log. (T - 10)}.$$

L'action intense de la température paraît être le résultat

d'un certain nombre de facteurs parmi lesquels nous pouvons citer l'augmentation de la force vive des molécules, l'augmentation de l'ionisation dans les solutions, la diminution de la viscosité du milieu, le déplacement de l'équilibre dans un sens favorable aux composés moins exothermiques, l'émission de particules positives et négatives, etc... Il est difficile, sinon impossible, de faire une part exacte à ces divers facteurs d'action et il est certainement plus commode d'en faire un bloc, comme cela se fait en invoquant l'intervention de l'abstraction chaleur. Examinons toutefois ce qui se passe suivant la nature des différentes molécules.

Lorsqu'il s'agit de corps solides, nous pouvons nous trouver en présence de molécules diffuses, continues ou fermées.

Dans le premier cas, celui des métaux incandescents, le mouvement thermique agit sur les atomes et sur les électrons interatomiques. On conçoit facilement que l'augmentation de l'amplitude des mouvements atomiques, s'exerçant sur des liens interatomiques assez lâches, amène la rupture de ces liens et l'expulsion des particules positives et des électrons que nous avons signalée plus haut. En dehors de leur force vive, qui leur permet parfois de briser les molécules gazeuses qu'elles rencontrent, la charge de ces particules leur permet de contracter des combinaisons avec les fragments, soit directement, soit par l'intermédiaire des électrons expulsés en même temps qu'eux. Quant au reliquat de la molécule diffuse, les atomes qui la composent contractent facilement des liaisons interatomiques avec d'autres atomes et donnent avec eux des

composés à molécule continue ou fermée (oxydes, sulfures, transformation de certains sulfures métalliques en sulfates ou en oxydes par grillage, etc...).

Les molécules continues présentent une résistance plus grande à la rupture. Néanmoins, lorsque l'agitation moléculaire devient très grande, des remaniements se produisent souvent par suite de la libération relative des électrons interatomiques. Cette libération se traduit par une conductibilité électrique augmentée et même par l'émission d'électrons sous une grande différence de potentiel (cathodes à la chaux, etc.).

En même temps, la molécule évolue vers un état plus stable aux hautes températures et si, dans cette agitation, peuvent prendre naissance des molécules gazeuses pouvant s'échapper du système au moment de leur production, on assiste à de véritables dissociations (dissociation des carbonates, *fig.* 78 et 79, carbonisation des hydrates de carbone polymérisés, etc...). Parfois aussi, elles se transforment en molécules fermées isomériques, ce qui peut faciliter leur fusion (silicates).

Mais si l'état stable aux hautes températures est une molécule continue, la molécule est susceptible de subir sans changement des températures très élevées (matières réfractaires). Néanmoins, au four électrique par exemple, beaucoup de molécules continues se brisent, et alors apparaissent la série des réactions qui ont fait de ce merveilleux instrument le protagoniste de toute une métallurgie nouvelle.

Sous l'influence d'une élévation de température, *les corps à molécules fermées* ont d'abord une tendance à

changer d'état physique. Ils fondent, puis se volatilisent,

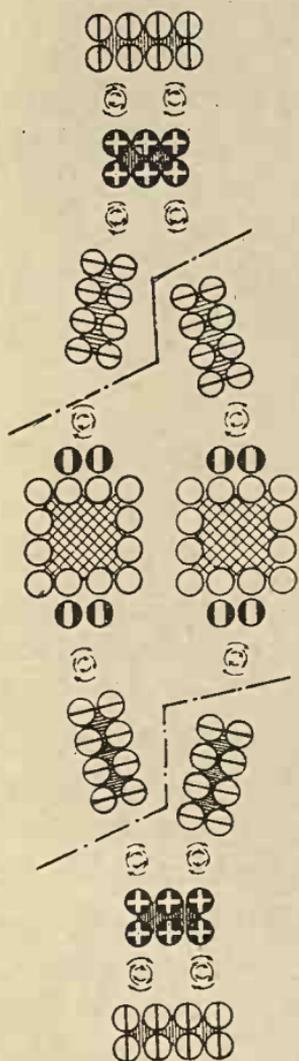


Fig. 78.

Dissociation du carbonate de chaux.
Première phase : Fracture de la molécule.

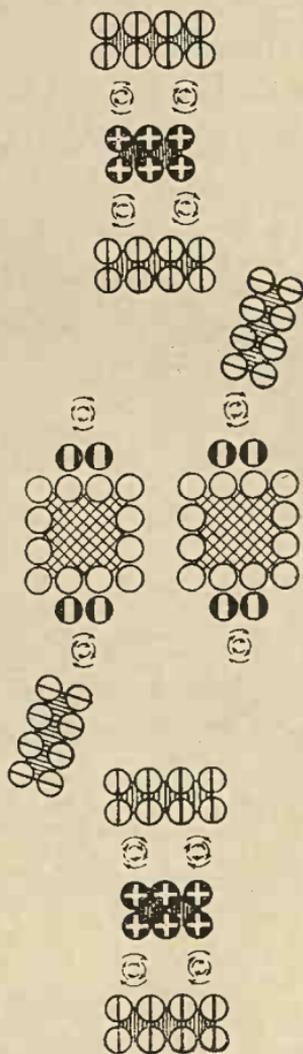


Fig. 79.

Dissociation du carbonate de chaux.
Deuxième phase : Formation de deux molécules d'anhydride carbonique et de deux molécules d'oxyde de calcium.

et cette utilisation de l'énergie qui leur est communiquée

sauve, parfois et pour un temps, l'intégrité moléculaire. Néanmoins, certaines molécules auxquelles le nombre des atomes qui les composent ou leur disposition imposent une torsion moléculaire (sucres par exemple) ne peuvent même pas supporter cet ébranlement et se dissocient plutôt que de se volatiliser. C'est le cas de la majorité des corps organiques qui, composés par des atomes de petite masse, égalisent leur répartition d'énergie par l'augmentation du facteur vitesse, plus dangereux pour la stabilité moléculaire.

Quant aux fluides, l'agitation calorifique agit sur les molécules qui les composent en augmentant la violence et la fréquence des chocs. Dans un liquide pur, cette augmentation de l'énergie communique à certaines molécules une vitesse suffisante pour qu'elles s'éloignent de la surface liquide à une distance assez grande pour échapper aux actions de cohésion qui, dans ces conditions de température et de pression, maintiennent encore l'état liquide pour la plupart d'entre elles. S'il s'agit d'une solution, les molécules dissoutes sont de plus en plus housculées par celles du solvant, et si elles ne sont pas exceptionnellement solides, elles se brisent en plus grand nombre, fait que l'on peut constater par l'augmentation de l'ionisation, c'est-à-dire de la conductibilité électrique, fonction de la dissociation électrolytique.

Les molécules des gaz et des vapeurs n'échappent pas elles-mêmes aux dangers que créent pour leur intégrité la multiplicité et la violence des collisions, principalement lorsqu'il s'agit de molécules pouvant se simplifier

tout en gardant leur neutralité électrique (dissociation du

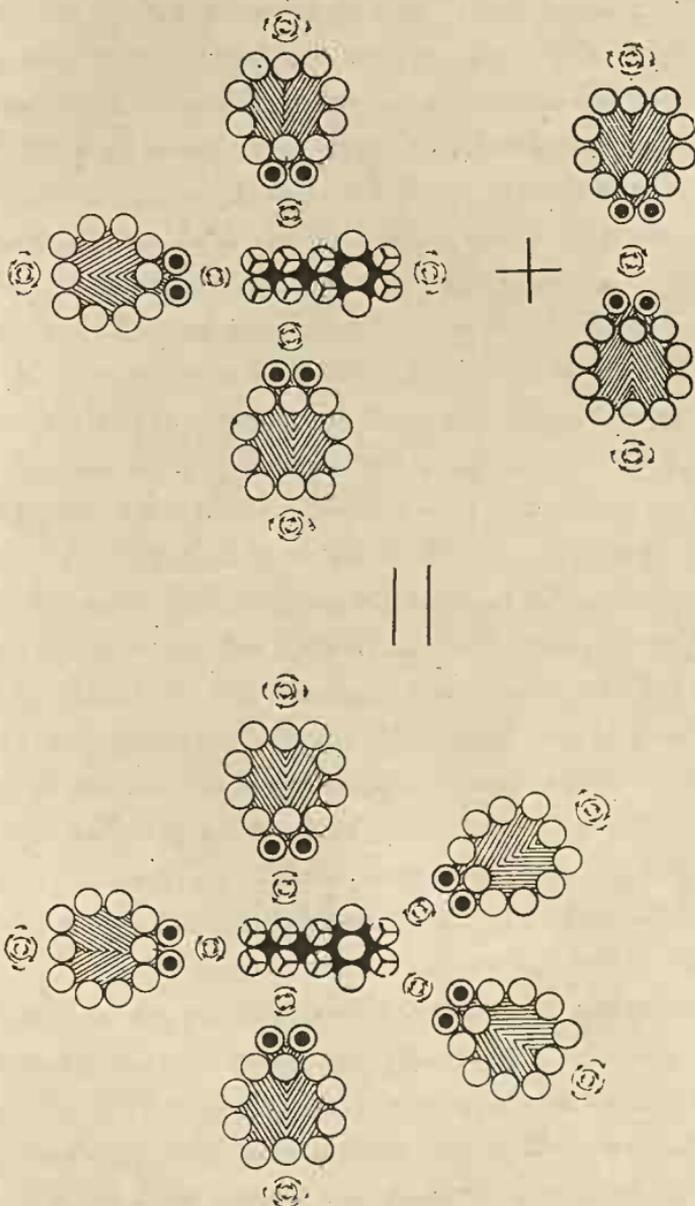


Fig. 80. — Dissociation du pentachlorure de phosphore en trichlorure de phosphore et en chlore.

pentachlorure de phosphore, *fig. 80*). Une distinction

doit être, en effet, établie entre les molécules qui trouvent en elles-mêmes les éléments de deux autres molécules neutres et celles qui doivent se réunir à plusieurs pour constituer des molécules nouvelles. Il semble assez logique que, dans ces derniers cas, il soit nécessaire pour provoquer la rupture, point de départ de la nouvelle répartition, que deux molécules semblables viennent au contact l'une de l'autre. Il serait intéressant de reprendre avec cet esprit les expériences suivant lesquelles la dissociation d'un gaz n'est en rien influencée par l'addition d'un gaz étranger. On en a conclu que la probabilité de rupture d'une molécule ne dépend pas du nombre des chocs qu'elle subit. Il y aurait peut-être à distinguer là encore entre la quantité des chocs et leur qualité.

Nous sommes néanmoins entièrement d'accord avec Jean Perrin pour reconnaître qu'il est impossible d'expliquer l'influence de la température sur les réactions uniquement par les chocs moléculaires. Du reste, nous avons vu que la vitesse des réactions croissait comme la vingtième à la trentième puissance de la température absolue alors que la vitesse des molécules dans les fluides semble proportionnelle à la racine carrée de cette même température.

Il est donc nécessaire d'accorder une attention non moins grande à la composante éthérée qu'à la composition matérielle du mouvement calorifique. Jean Perrin n'hésite pas à affirmer sa prééminence lorsqu'il conclut : « Il faudrait chercher dans une action de la lumière sur les atomes un mécanisme essentiel de toute réaction chimique. »

Lumière est pris ici dans son sens le plus large et comprend aussi bien les rayons infra-rouges et ultra-violet que ceux qui sont perçus par nos sens ; l'expression énergie rayonnante serait peut-être préférable. Mais les progrès récents de la photochimie illustrent bien cette proposition et nous allons voir bientôt l'importance de cette action dans laquelle intervient plutôt la qualité que la quantité d'énergie mise en jeu.

Rôle de la pression.

Avant de passer néanmoins à cette étude, nous devons dire un mot de l'action de la pression sur les réactions chimiques. Nous avons vu qu'elle agit en déplaçant l'équilibre dans le sens des réactions s'accompagnant d'une diminution de volume. Elle agit aussi comme facteur de concentration sur les surfaces en cas de milieu hétérogène. La pression peut également provoquer des ruptures partielles et agir ainsi comme un agent mécanique, produisant la pénétration de molécules diffuses ou la rupture de molécules fragiles. Il est difficile de démêler le rôle des différents facteurs qui agissent pour provoquer des combinaisons gazeuses à la suite de compression brusque. Cette compression peut même se manifester sous forme de tranches successives de gaz exerçant excentriquement, à partir d'un point, une pression brusque sur les couches les plus proches ; c'est le mécanisme de l'onde explosive si bien étudié par Berthelot. Ici, l'intervention de la brusquerie, c'est-à-dire du facteur temps, vient compliquer le problème. Il semblerait en effet que le facteur pression, dégagé de toute action accessoire,

serait plutôt en faveur de la stabilisation des molécules ; car toute rupture se traduit forcément par une augmentation au moins passagère de volume. Aussi les corps dits endothermiques sont-ils plus stables sous de fortes pressions. Mais, d'autre part, la réaction étant égale à l'action, la décompression brusque peut être un facteur de fragilité moléculaire, et l'on comprend combien il est difficile de faire la ventilation dans cette complexité que cache mal le vocable abstrait de pression.

Rupture par résonance. Rôle de l'énergie rayonnante.

L'action de l'énergie calorifique radiante s'identifie, pour ainsi dire, avec l'action de la lumière dont elle est une modalité. Mais, dans l'action calorifique, nous avons pour mesure, soit la quantité de chaleur, soit l'élévation du degré thermique, c'est-à-dire des notions de quantité continue. Avec la lumière, *cette notion de quantité disparaît pour ainsi dire devant la notion de qualité*. L'action photochimique n'est en raison directe ni de la quantité d'énergie lumineuse, ni de la fréquence des vibrations ; elle est élective, c'est-à-dire que telle réaction sera provoquée par telle qualité de lumière et non par d'autres.

Cette élection est très étroite et parfois, dans un espace restreint du spectre, on peut observer deux régions dans lesquelles les effets chimiques sont dirigés en sens contraire. Par exemple, Tian a montré que l'ultra-violet moyen détruit l'eau oxygénée alors que les radiations de 1900 Angströms environ transforment l'eau en eau oxygénée. On sait, de même, depuis longtemps que, si les rayons visibles et ultra-violetts provoquent dans les plaques

photographiques les modifications correspondant à l'image latente, les rayons infra-rouges ont un effet inverse et peuvent faire disparaître cette dernière.

Ces faits, du plus haut intérêt, sont un peu gênants pour les thermodynamistes exclusifs; aussi les traités classiques ne leur accordent-ils qu'un examen sommaire et attribuent-ils cette action souvent puissante à une catalyse des corps par la lumière, explication en contradiction absolue avec leur définition de la catalyse. Si, en effet, on veut restreindre les actions catalytiques à une action de présence, sans apport d'énergie de la part des catalyseurs, on ne peut appliquer cette définition à la lumière. La condition primordiale pour *qu'un rayon agisse chimiquement sur un système de corps, c'est qu'il soit absorbé par l'un d'eux*. Il y a donc transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique, mais cette transformation au lieu d'être quantitative est étroitement qualitative.

Nous avons étudié longuement dans *Électronique et Biologie*, l'action de la lumière sur la libération des électrons, les phénomènes de résonance, l'effet photoélectrique, l'action chimique de la lumière, la chlorophylle, etc... (chapitres XI, XIII, XXI, XXII). Nous y renvoyons en nous bornant à mentionner brièvement ici les conclusions auxquelles nous étions arrivés.

La transformation de l'énergie lumineuse en énergie chimique s'effectue par l'intermédiaire de la résonance des électrons interatomiques. On sait en quoi consistent les phénomènes de résonance. Nous avons vu, en effet, les rapports étroits des phénomènes optiques avec la valence des corps, c'est-à-dire avec le nombre des électrons inter-

atomiques en jeu. Un corps vibrant au voisinage d'un autre corps susceptible d'émettre par ébranlement des vibrations de même fréquence ou d'une fréquence harmonique, transmet à ce corps une partie de son énergie de vibration, laquelle s'amortit par l'entrée en action du résonateur.

Cette action de résonance peut être extrêmement puissante ; tout le monde connaît l'importance des résonateurs acoustiques et l'expérience qui consiste à briser un verre de cristal en émettant devant son orifice la note qu'il est susceptible de donner.

La résonance pour les vibrations électromagnétiques est absolument comparable et toute la télégraphie sans fil est basée sur l'utilisation de tels phénomènes. La résonance lumineuse en est un cas particulier, que met bien en relief l'effet photoélectrique. On nomme ainsi la libération d'électrons qui se produit à la surface d'un métal sous l'action de rayons lumineux. Les électrons, entrant en résonance, absorbent l'énergie lumineuse et s'échappent de la molécule diffuse avec une vitesse analogue à celle des rayons cathodiques. Ils peuvent, même en rencontrant des molécules ambiantes, les ioniser par le choc et produire ainsi des effets secondaires.

Cet effet photoélectrique se différencie complètement de l'effet calorifique en ce que, dans ce dernier, il y a émission de particules négatives et de particules positives. L'effet photoélectrique, au contraire, porte *sur les électrons seuls* et présente *une électivité bien nette pour une longueur d'onde bien définie de rayons.*

Agissant sur une molécule diffuse, la libération d'élec-

trons interatomiques a pour résultat de charger positivement le métal jusqu'à ce que cette charge soit suffisante pour s'opposer au départ des particules négatives (effet Hertz-Lénard). Sur une molécule fermée, la vibration par résonance de l'électron peut amener la rupture de la molécule (ionisation gazeuse par les rayons de très courtes longueurs d'onde) ou sa modification (action de la lumière sur l'état allotropique du sélénium, effet photographique, gaz phosgène, *fig. 81*, etc.).

Mais lorsqu'il s'agit de semblables molécules, sauf quelques exceptions (action du chlore sur H^2 , H^2O , CO , chlorophylle, etc...), les longueurs d'onde actives sont inférieures à celles qui composent le spectre visible. Aussi, l'étude de l'ultra-violet a-t-elle été dans ces derniers temps spécialement féconde au point de vue photochimique. Nous avons

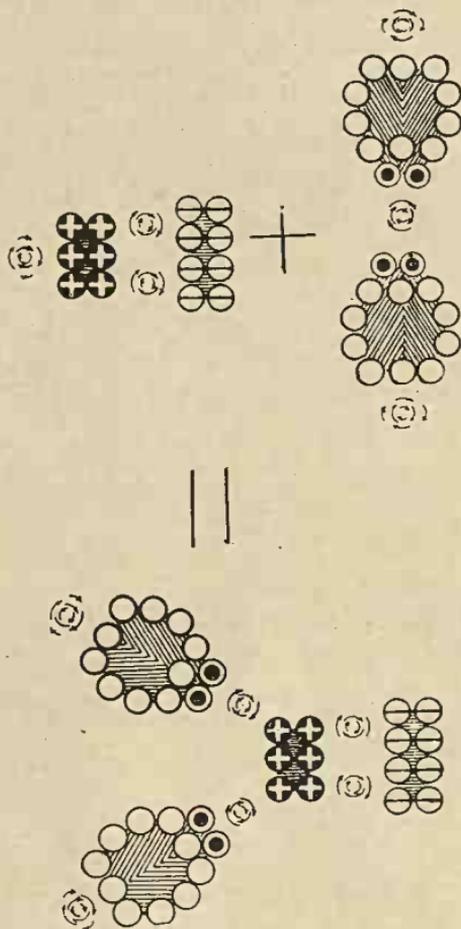


Fig. 81. — Dissociation du gaz phosgène en oxyde de carbone et en chlore.

étudié longuement l'état de cette question dans *Électronique et Biologie* (pages 324 à 355) et M. Daniel Berthelot a, depuis cette époque, apporté à ses recherches d'intéressants compléments. L'utilisation qualitative de l'énergie a certainement un rendement bien supérieur à l'utilisation quantitative qui a fait jusqu'ici l'objet de l'industrie. Aussi il n'est pas douteux que la photochimie ne soit actuellement qu'à ses débuts au point de vue industriel.

Il en est de même des rayons X qui se comportent comme des rayons lumineux de longueur d'onde extrêmement faible et qui ionisent, par rupture moléculaire, un grand nombre de corps (gazeux, liquides, solides, voir à ce sujet *Électronique et Biologie*, pages 179 à 185 et 313 à 315). Il y a, là également, une méthode de rupture moléculaire qui sera probablement utilisée industriellement un jour.

La rupture préalable de la molécule n'est pas une condition nécessaire.

Pour ne pas sortir du cadre de cet ouvrage, nous ne pouvons pas insister plus longuement sur cette rupture de la molécule qui apparaît comme point de départ de bien des réactions chimiques. Néanmoins, il ne faut pas exagérer dans ce sens et croire que la rupture moléculaire est toujours la condition préalable de toute réaction chimique. Il est incontestable, au contraire, que, dans de nombreux cas, le contact de deux molécules a pour effet de provoquer un chassé-croisé d'atomes et un remaniement des électrons intermoléculaires ; la rupture de la molécule est alors l'effet et non la cause de la réaction.

Ce fait explique pourquoi toutes les réactions chimiques ne s'accompagnent pas d'une ionisation dont la polarisation peut être mise en évidence. Pour indiquer le cas le plus simple, étudions la dissociation de l'eau par la chaleur. Il n'est nullement nécessaire d'admettre que, soit par résonance, soit par choc, la molécule d'eau ait été

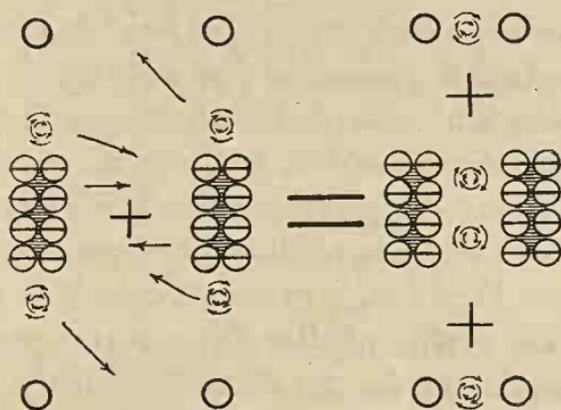


Fig. 82. — Dissociation de l'eau par la chaleur.

préalablement brisée; il suffit qu'elle ait été amenée à un état de fragilité telle que le choc d'une autre molécule d'eau, accélérée elle-même par la chaleur, a pour résultat un déplacement des électrons interatomiques aboutissant à la formation d'une molécule d'oxygène et de deux molécules d'hydrogène (*fig. 82*).

La catalyse.

On le voit, la multiplicité des facteurs de réaction apparaît nettement lorsqu'au lieu de raisonner sur de pures abstractions, on veut réaliser les mutations réelles d'atomes

et d'électrons interatomiques qui sont le substratum des réactions chimiques.

Dès que l'on se place sur ce terrain, la notion purement analogique de frottement chimique fait place à *la rupture moléculaire qui constitue pour la plus grande partie, sinon pour la totalité, le facteur résistance*. Cette rupture est fonction de la fragilité moléculaire qui constitue un facteur permanent. Ce facteur peut être lié à une adaptation imparfaite des atomes et être assez grand, dans les circonstances habituelles de température et de pression, pour que le moindre contact produise un remaniement moléculaire ou une répartition nouvelle des atomes dans diverses molécules, une réaction chimique, en un mot. Dans ce cas, l'accident, la rupture moléculaire s'effectue facilement et semble résulter de ce remaniement qu'il doit néanmoins précéder forcément dans le temps. C'est ainsi que cette période nécessaire de rupture passe souvent inaperçue, principalement quand cet accident est provoqué par des actions purement électrochimiques (affinité). Au contraire, les actions physiques extérieures peuvent engendrer cette fragilité de la molécule et déterminer même sa rupture préalable en agissant sur l'état de vibration ou de repos relatif des électrons interatomiques. Ce dernier facteur a une importance telle qu'au zéro absolu, c'est-à-dire au repos électronique complet, il est admis que le facteur résistance prendrait une valeur infinie et toute réaction chimique deviendrait impossible.

Cette notion précise de l'origine de la résistance chimique permet de se faire une idée moins mystérieuse de

l'action des catalyseurs. On nomme ainsi les corps qui augmentent la vitesse des réactions sans subir de modifications chimiques permanentes et qui se retrouvent intacts à la fin de la réaction.

Nous avons étudié longuement dans *Électronique et Biologie*, les phénomènes catalytiques et les catalyseurs (chapitres XIX, XXV, XXVI, XXVII) et nous aurons du reste à y revenir dans la partie de cet ouvrage consacrée aux actions diastasiques (La Molécule Vivante, tome V). Complétons ces notions par une vue objective sur l'action catalytique en général.

Tout corps dont la présence aura pour résultat de déterminer la rupture ou, au moins, d'augmenter la fragilité de la molécule, diminuera la résistance chimique, augmentera la vitesse de la réaction et sera donc un catalyseur. Il n'y a donc pas de force catalytique, mais des actions catalytiques dont la cause prochaine peut être due à des facteurs absolument différents. On ne peut donc pas émettre une théorie générale de l'action catalytique, mais étudier les divers phénomènes susceptibles de la produire.

Catalyse par radiation.

Nous avons vu que l'action lumineuse était essentiellement élective. Si donc un corps peut émettre par phosphorescence des rayons actifs sur les substances chimiques ambiantes, il transformera des radiations inactives et augmentera ainsi l'action de la lumière.

C'est probablement ainsi qu'agit l'uranium dont Berthelot et Gaudechon ont étudié l'influence accélératrice dans les phénomènes photochimiques.

Phénomènes photochimiques.

Il est intéressant de constater que certains corps qui, comme le manganèse, jouent un grand rôle dans les phénomènes diastasiques, présentent également une importance considérable dans les systèmes phosphorescents. C'est ce qui nous avait poussé à étudier dans *Électronique et Biologie* les phénomènes de phosphorescence inorganique et de photogénie par les êtres vivants (chapitres xv et xvi, pages 196 à 248), de manière à les rapprocher des actions catalytiques et diastasiques. Il y a certainement entre ces faits plus qu'une analogie superficielle.

Catalyse par action chimique.

Si une molécule, en rencontrant une autre à un certain degré de labilité, la rompt par un chassé-croisé d'atomes et d'électrons interatomiques, puis que la nouvelle molécule s'unisse facilement à une troisième pour donner un corps qui sorte aisément du système par sa volatilité ou son insolubilité, le corps intermédiaire ne sera intervenu que temporairement dans la réaction et se retrouvera intact à la fin de la réaction qu'il aura ainsi accélérée en effectuant la première rupture moléculaire. L'exemple classique de cette rupture est l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool. Il se produit un composé intermédiaire, l'acide sulfovinique qui se détruit ensuite en produisant l'éther ordinaire et en régénérant l'acide sulfurique (*fig.* 83 et 84).

Les faits se rapportant à ces actions intermédiaires, si bien étudiées par l'école de Sabatier, sont certainement

très importants en industrie et leur existence est indé-

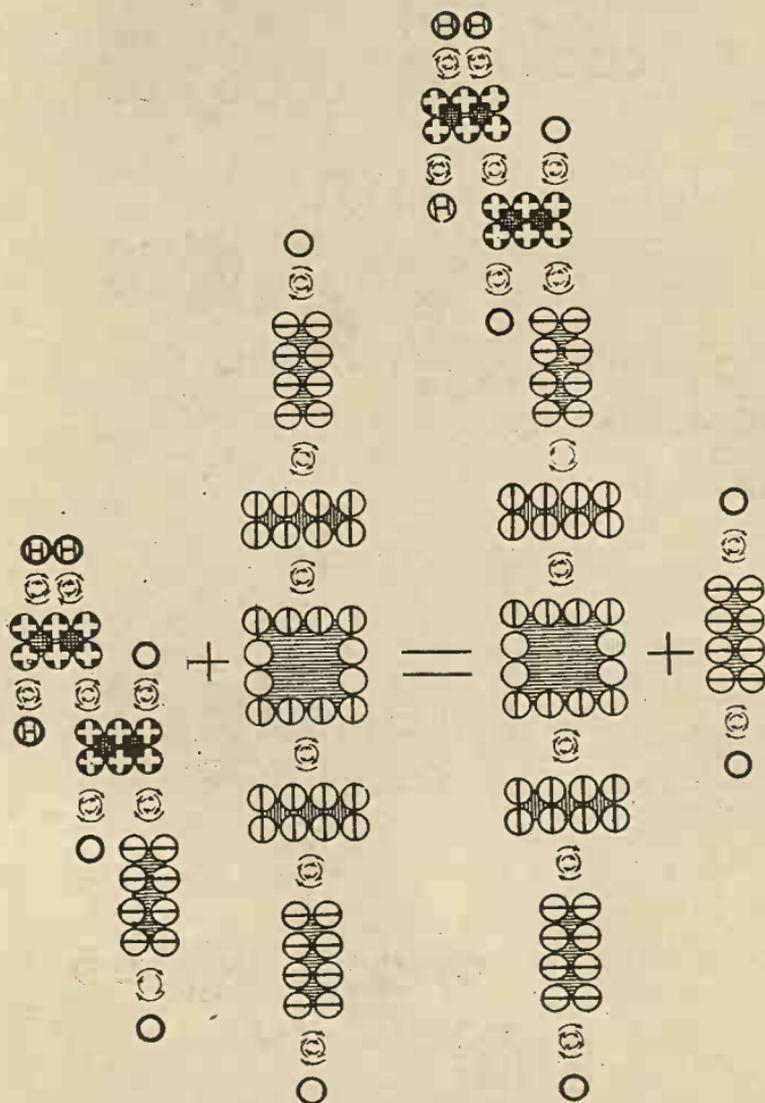
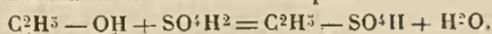


Fig. 83. — Préparation de l'éther éthylique par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique.

Première phase : Formation de l'acide sulfovinique :



nable ; car il est souvent possible d'isoler les corps inter-

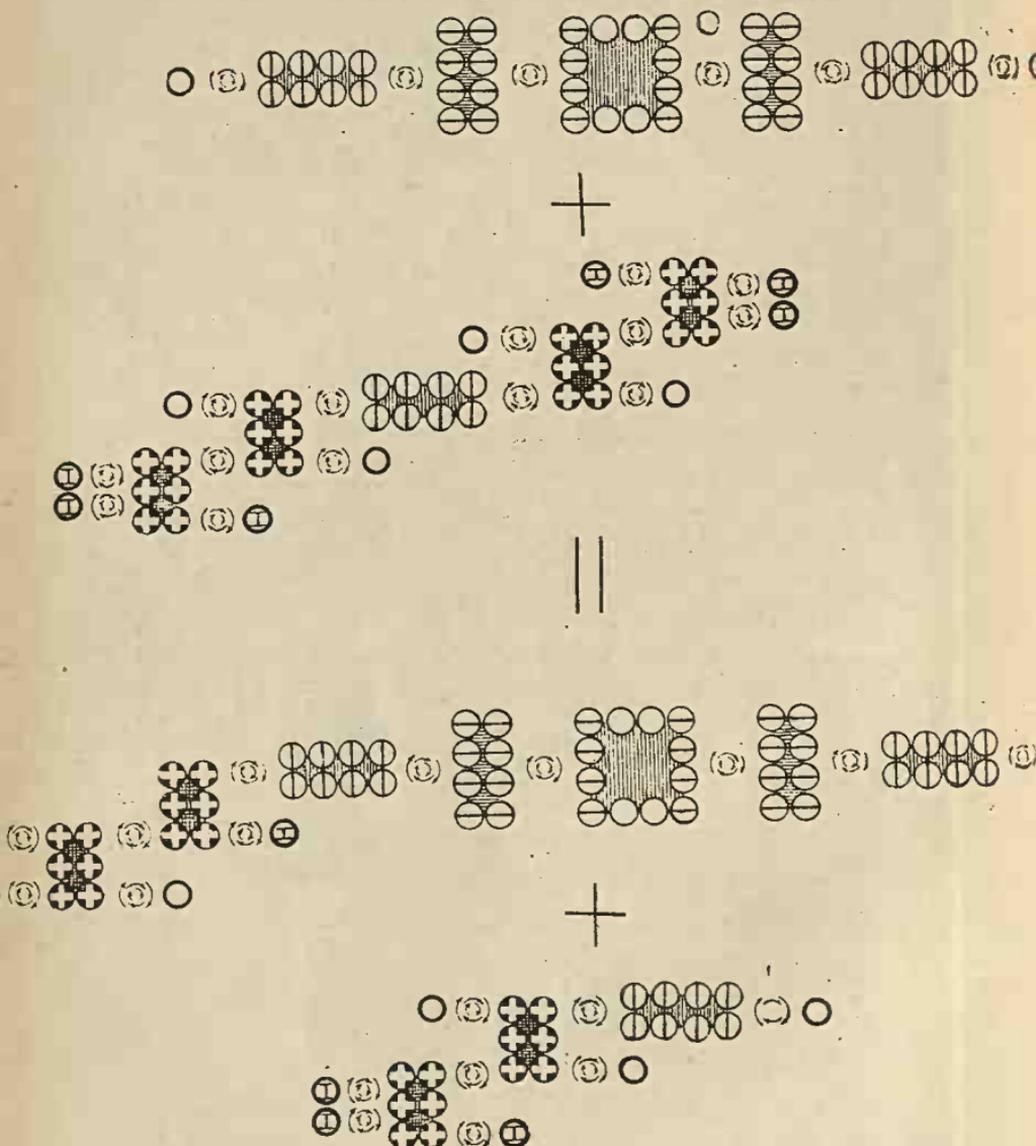


Fig. 84. — Préparation de l'éther éthylique par l'action de l'acide sulfurique sur l'alcool éthylique.

Deuxième phase : Action de l'acide sulfovinique sur l'alcool et formation de l'éther oxyde :



médiaire : mais malgré cela, ils ne sauraient constituer une théorie générale de la catalyse qui n'en comporte pas.

Catalyse électronique.

C'est, en effet, par un véritable abus de mots que l'on veut attribuer à des réactions intermédiaires l'action catalytique des métaux très divisés. Dans l'occlusion de l'hydrogène ou de l'oxygène par le platine, le palladium, le nickel, etc., il s'agit plutôt d'un phénomène physique que d'un phénomène chimique. Nous étudierons, à propos des complexes et des colloïdes, ces composés d'absorption dont les phénomènes de mordantage et de teinture nous offrent les exemples les plus accessibles et qui se trouvent évidemment dans la zone neutre qui sépare, mais qui, au contraire, devrait rapprocher la chimie et la physique. L'occlusion gazeuse entre dans ce cadre. La petite molécule gazeuse se fixe à la molécule diffuse métallique qui cherche à s'incorporer soit l'atome soit les électrons interatomiques. La rupture de ce système s'effectue le plus souvent aux dépens de la molécule gazeuse qui se fragmente à l'état d'ions actifs. On comprend qu'ainsi l'hydrogénation ou l'oxygénation se trouve considérablement facilitée par la rupture préalable des molécules très solides H^2 et O^2 , qui donne ainsi une notion concrète de ce que l'on a appelé l'état naissant. Cette action relativement brutale des métaux peut s'exercer d'une manière plus élective entre des particules chargées et des molécules neutres et la soustraction d'un des électrons interatomiques de cette dernière a pour résultat sa séparation en

deux fragments qui peuvent se transformer en molécules fermées en fixant les ions de l'eau. Nous reviendrons sur ces phénomènes à propos des colloïdes et des diastases hydrolysantes.

Les actions catalytiques de ce genre étant des actions se passant à la surface de phases différentes, il est évident que la division des corps, ayant pour effet d'augmenter le rapport de la surface au volume, augmentera considérablement cette action qui acquiert son maximum dans l'état colloïdal.

Tels sont les principaux types de phénomènes catalytiques. Il est possible qu'il y en ait d'autres (rupture par chocs), et que, dans certains cas, le phénomène soit complexe. L'action des ions H et OH peut, en effet, être due à leur petitesse qui augmente leur effet brisant comme projectiles, à leur action chimique, ou à leur charge électrique, ces différents facteurs entrant en jeu dans des proportions différentes suivant les cas.

CHAPITRE VII

MOLÉCULES DES CORPS SIMPLES

La molécule des corps simples et les hypothèses sur la structure atomique.

La structure moléculaire des corps simples est un des meilleurs arguments à l'appui de la théorie des électrons interatomiques et de la charge positive des atomes. S'il était possible de concevoir une union électrostatique entre deux atomes différents en attribuant, conformément à la théorie dualistique de Berzélius, une charge positive à un des composants et une charge négative à l'autre, on ne saurait formuler une explication de ce genre pour interpréter l'édifice moléculaire des corps simples. Comment expliquer, en effet, la réunion de deux corps identiques alors que nous savons que l'attraction électrostatique qui semble être à la base de l'affinité chimique, ne s'exerce qu'entre corps électriquement différents ?

La théorie de l'atome système planétaire, perdant ou acquérant une stabilité électronique, outre ses nombreuses invraisemblances lorsqu'on veut concrétiser, est ici complètement en défaut. Admettons un instant que la molécule neutre d'hydrogène soit formée par l'attraction

d'un système atome de $H + e$, ion négatif, pour un système atome $H - e$, ion positif. Nous comprenons la formation du système moléculaire H^2 et sa neutralité électrique. Mais poussons plus loin l'analyse et demandons-nous ce qu'il va advenir dans l'intérieur de la molécule ainsi formée.

De deux choses l'une, ou bien les deux systèmes $H - e$ et $H + e$, échangent l'électron qui manque à l'un et que l'autre possède en surnombre. Les deux atomes redeviennent neutres ; mais alors comment se maintient leur union qui était déterminée par leur différence ? Dans une autre hypothèse, chaque atome conserve sa composition électronique et il faut avouer qu'il n'y a pas d'atomes d'hydrogène neutres, abstraction insaisissable, jamais réalisée, mais qu'il y a un atome d'hydrogène positif $H - e$ et un atome d'hydrogène négatif $H + e$, ce qui nous ramène à la théorie dualistique (Voir volume I, p. 86 et suiv.).

Au lieu d'évoquer l'image tourbillonnante de l'atome, système planétaire, d'autres auteurs ont cherché à expliquer la formation de la molécule neutre dans une asymétrie de l'atome neutre, préexistante (haricot de Stark) ou provoquée par l'approche d'un autre atome (image spéculaire de J.-J. Thomson). Il faut d'abord bien établir que *cette explication, basée sur une représentation purement statique de l'atome, exclut complètement l'hypothèse de l'atome, système planétaire, ce que les auteurs précédents semblent avoir complètement perdu de vue.* Les images schématiques qu'ils donnent comportent forcément l'immobilisation des diverses parties de l'atome dans des

positions d'équilibre déterminées. De plus, l'image spéculaire de J.-J. Thomson n'explique nullement comment les molécules des corps simples sont le plus souvent biatomiques, fait établi par la densité des gaz. En effet, l'asymétrie créée dans l'atome peut se produire, en sens inverse, dans tout atome venant au contact de la molécule et l'on ne comprend pas comment les molécules ne s'agglomèrent pas entre elles, formant ainsi des chaînettes et non des diplocoques.

Quant aux modèles de Stark, on se demande pourquoi cet auteur attribue indistinctement à tous les atomes la forme d'un haricot. Nous ne pouvons, du reste, discuter ici sa théorie des électrons de valence, renouvelée de Ramsay, et montrer par quels caractères essentiels elle diffère de notre conception des électrons interatomiques. Seule, cette dernière, croyons-nous, explique, d'une manière simple et accessible, la formation de toutes les molécules des corps simples.

Etat naturel des corps simples.

Un certain nombre de corps simples se trouvent à l'état natif. L'atmosphère terrestre est constituée par un mélange de corps simples (azote, oxygène, hydrogène, gaz rares) et d'un peu d'acide carbonique. Des moyens physiques tels que la liquéfaction et la distillation fractionnées permettent de séparer et de préparer directement ces différents corps.

Parmi les autres corps simples, certaines familles douées de propriétés chimiques trop actives, telles que celles des halogènes, des métaux alcalins et alcalino-terreux, sauf exceptionnellement le bore, le chrome, le mercure, ne

sont représentées par aucun corps simple naturel. Dans la famille du carbone, on rencontre surtout ce corps (diamant, graphite, houille, etc...) à l'état naturel, rarement l'étain et le plomb. En dehors de l'oxygène, les corps de la même famille se retrouvent tous à l'état natif, le soufre abondamment, le tellure rarement, le sélénium mélangé le plus souvent au soufre et au tellure.

Dans la famille de l'azote, l'arsenic, l'antimoine, le bismuth se rencontrent parfois comme minéraux naturels. Parmi les métaux, le fer a été trouvé à l'état natif dans des roches terrestres et très fréquemment dans les météorites. Il est parfois uni au nickel. L'iridium forme, avec d'autres métaux (palladium, osmium) non combinés, le groupe désigné sous le nom de métaux du platine, parce qu'ils sont mélangés avec ce métal dans les mines dont on les extrait.

Enfin les métaux de la famille du cuivre existent tous à l'état natif. C'est sous cette forme que se présentent les importants gisements de cuivre du Lac Supérieur (U.S.A.). L'argent natif se rencontre dans diverses exploitations et la presque totalité de l'or est obtenue naturellement à l'état métallique.

Préparation des corps simples.

Pour préparer un corps simple en partant d'un corps composé, on peut mettre en jeu des forces physiques ou des forces chimiques.

Chaleur.

On peut obtenir par la chaleur la dissociation de corps

composés. On prépare ainsi l'oxygène en partant de l'eau oxygénée (*fig. 85*), du bioxyde de baryum et des autres peroxydes, de l'oxyde de plomb, du bioxyde de man-

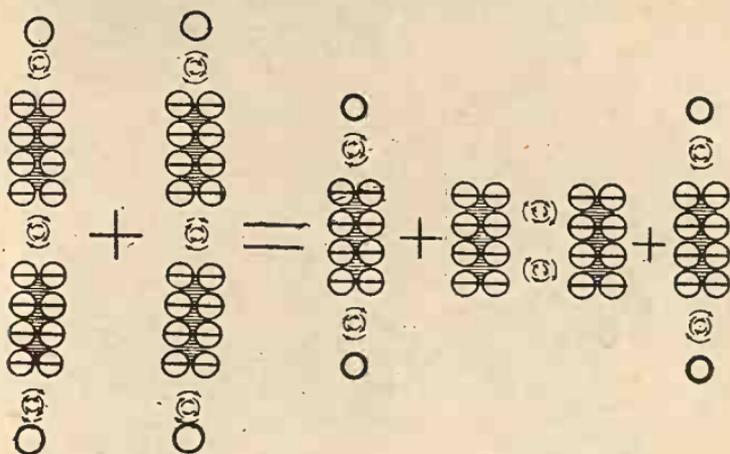


Fig. 85. — Décomposition de l'eau oxygénée en oxygène et eau.
 $2\text{H}^2\text{O}^2 = \text{O}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$.

ganèse, du chlorate de potasse (*fig. 89*), etc... Le soufre, le sélénium, le tellure, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine peuvent être isolés par chauffage de leurs composés hydrogénés gazeux ; le carbone se dépose sous la forme de noir de fumée dans la combustion incomplète des carbures. Enfin, les oxydes, sulfures, chlorures, bromures, iodures des métaux, rhodium, indium, ruthénium, osmium, palladium, platine, or, argent et mercure, sont également décomposés par la chaleur et sont susceptibles de donner directement ces divers corps simples.

Electricité.

L'usage de l'électrolyse donne des résultats encore plus

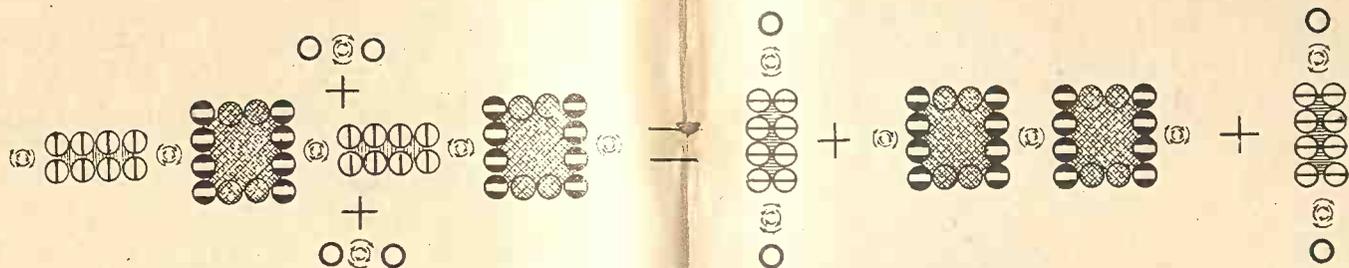


Fig. 86. — Réduction de l'oxyde de cuivre par l'hydrogène.
 $2 \text{CuO} + 2 \text{H}^2 = 2 \text{Cu} + 2 \text{HO}.$

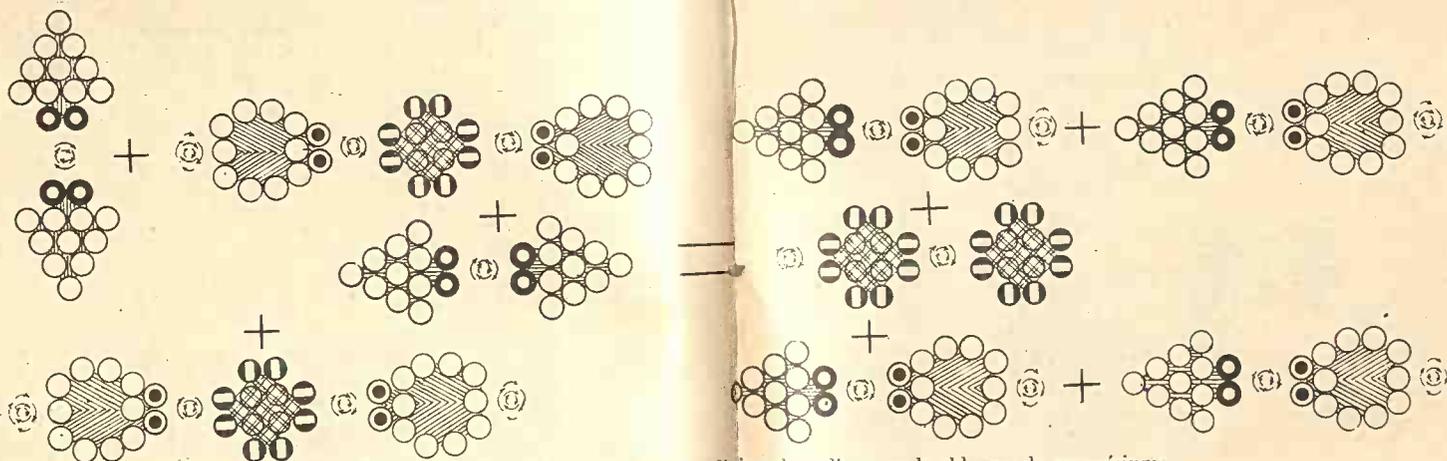


Fig. 87. — Préparation du magnésium par l'action du sodium sur le chlorure de magnésium.
 $2 \text{MgCl}^2 + 2 \text{Na}^2 = 2 \text{Mg} + 4 \text{NaCl}.$

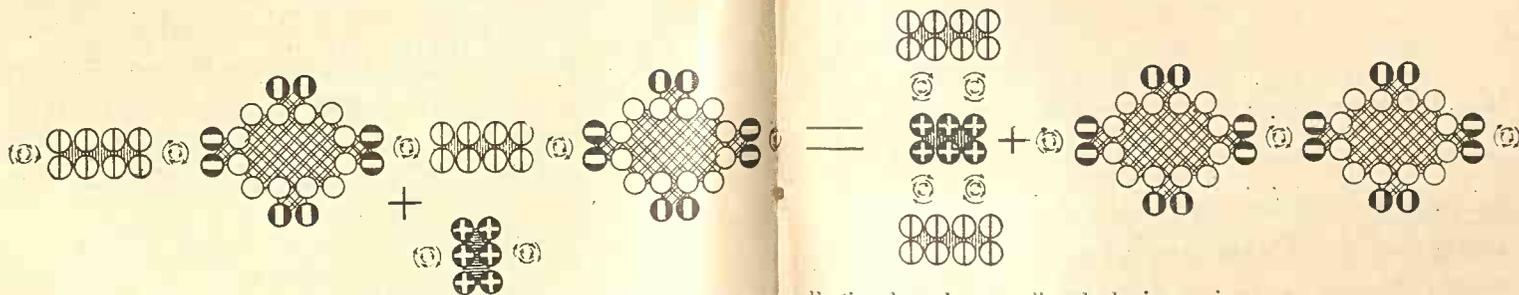


Fig. 88. — Préparation du zinc métallique par l'action du carbone sur l'oxyde de zinc.
 $2 \text{ZnO} + \text{C} = 2 \text{Zn} + \text{CO}^2.$



généraux. Il est possible de partir d'un composé fondu. C'est ainsi que l'on prépare les métaux alcalins, alcalino-terreux, l'aluminium, par électrolyse des chlorures et des

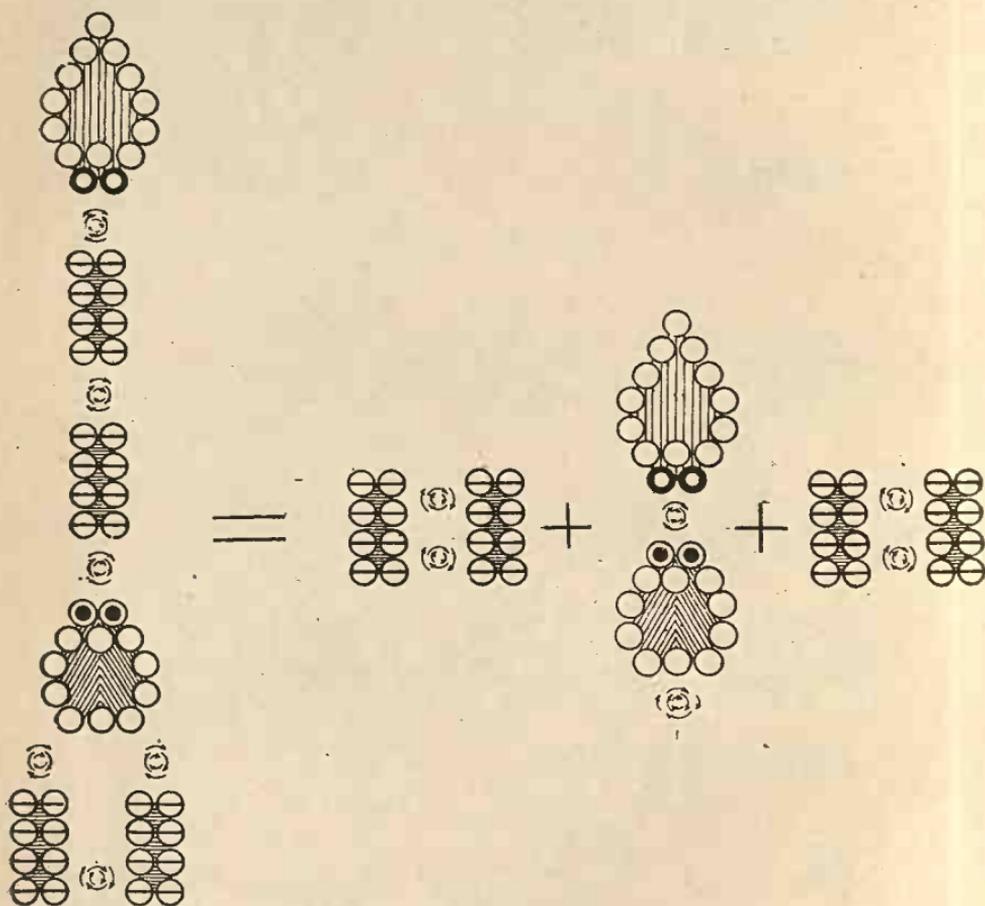


Fig. 89. — Préparation de l'oxygène par le chlorate de potasse.
 $\text{KClO}_3 = 2\text{O}_2 + \text{KCl}$

oxydes. On peut aussi utiliser l'ionisation des solutions salines. C'est le principe de la galvanoplastie, de la dorure, de l'argenture, du nickelage (*fig. 10*), etc. L'affinage

électrolytique du cuivre appartient à la grande métallurgie. Enfin c'est ainsi que l'on a pu isoler le fluor, produire industriellement le chlore, le brome, l'iode, et même l'hydrogène et l'oxygène.

Action chimique.

Pour obtenir chimiquement un corps simple en partant d'un corps composé, on opère généralement son déplacement à l'aide d'un autre élément.

Le procédé le plus simple consiste à utiliser les diverses tensions d'ionisation des divers corps, ce qui rapproche ce procédé des méthodes électrolytiques. C'est ainsi que le fer précipite le cuivre de la solution de ses sels. Le cuivre agit de même vis-à-vis de l'argent, l'argent vis-à-vis de l'or.

Le plus souvent, on utilise dans des conditions déterminées la plus grande affinité d'un corps simple pour l'élément avec lequel est combiné le corps que l'on veut préparer. On peut obtenir, par exemple, l'hydrogène en utilisant l'affinité des métaux pour l'oxygène, soit à la température ordinaire (métaux alcalins et alcalino-terreux), soit à chaud (fer, manganèse, nickel, cobalt), soit en présence des acides (zinc).

Inversement, l'hydrogène peut réduire les oxydes des mêmes métaux en produisant un état d'équilibre. Il peut être également utilisé pour obtenir en partant de leurs oxydes ou de leurs chlorures : le tellure, le germanium, l'étain, le plomb, l'arsenic qui se volatilise, l'antimoine, le bismuth, le cuivre (*fig.* 86), l'argent, l'indium, le thallium.

Le sodium métallique au rouge déplace de leurs chlorures et permet de préparer : le glucinium, le magnésium (industriel) (*fig. 87*), le calcium, le strontium, le baryum, le vanadium, le niobium, le tantale, l'aluminium, et les métaux des terres rares. En partant des fluorures doubles, on obtient le bore, le silicium et le titane. Ces derniers éléments peuvent être également préparés en traitant leurs oxydes par le magnésium au rouge.

On utilise industriellement la grande affinité de l'aluminium pour l'oxygène, dans le but d'isoler les métaux très réfractaires, tels que le chrome, le molybdène, le tungstène, le vanadium. La réaction produit une température très élevée (3000°) qui permet d'effectuer la fusion du métal qui se rassemble en un culot. Ce procédé est connu sous le nom d'aluminothermie (procédé Goldschmidt).

Mais la base même de la grande métallurgie consiste en la réduction des oxydes par le carbone, sous forme de coke ou de charbon de bois. Si le corps recherché est volatil, on distille un mélange d'oxyde et de carbone. On obtient ainsi le phosphore, le sodium, le potassium, le rubidium, l'arsenic, le cadmium et surtout le zinc (*fig. 88*). S'il est fixe, on opère par fusion, soit dans un creuset ordinaire, soit dans un de ces immenses creusets à action continue que sont les hauts fourneaux. On prépare ainsi le germanium, l'indium, le thallium, le manganèse, le nickel, le cobalt, et surtout l'étain, le plomb, le cuivre et le fer.

L'oxygène, par sa grande activité chimique, peut également déplacer de leurs combinaisons hydrogénées, l'azote, le soufre, le sélénium, le tellure.

Le chlore déplace lui-même le brome, qui, à son tour, déplace l'iode de ses combinaisons métalliques.

Systématique des corps simples.

D'une manière générale, on a l'habitude de diviser les corps simples en métalloïdes et métaux.

Cette division est un peu artificielle, car les limites entre les deux classes ne sont pas bien tranchées ; elle est facilement illustrée par notre conception des molécules fermées, continues et diffuses.

Les métalloïdes sont les corps simples à molécule fermée, les métaux sont les corps simples à molécule diffuse. On comprend ainsi, comme nous le verrons à propos des états allotropiques, que le même corps simple puisse, suivant ses aspects, être considéré comme un métalloïde ou comme un métal.

Certaines familles naturelles ne contiennent que des corps simples à molécules fermées : telles celles des gaz rares, des halogènes, de l'oxygène. D'autres, plus nombreuses, ne contiennent que des métaux à molécules diffuses, telles celles des métaux alcalins, des métaux alcalino-terreux, du zinc, du cuivre, du fer et des métaux voisins. D'autres enfin sont composées à la fois de métalloïdes et de métaux. Dans ce dernier cas, l'aspect métallique est d'autant plus marqué que le poids atomique est plus élevé. Les premiers termes de la famille de l'azote, du carbone, du bore, sont rangés parmi les métalloïdes. La fin de ces séries est franchement métallique.

*Structure de la molécule des corps simples.**1° Molécules mono-atomiques.*

Nous avons déjà vu (1^{er} volume) que la molécule des gaz rares était mono-atomique et, d'autre part, que cette mono-atomicité de la molécule ne signifiait pas nécessairement la neutralité de leur atome. Rappelons que nous avons dans les rayons α un exemple concret qui illustre cette proposition. Les rayons α ont une double charge positive qu'ils perdent en captant un électron, d'après notre théorie, deux, d'après l'hypothèse classique, et se transforment en gaz hélium, facilement décelable par sa raie spectroscopique. Ou les mots n'ont plus de valeur, ou les rayons α sont des atomes bivalents d'hélium et le gaz mono-atomique hélium qui résulte de leur arrêt et de leur neutralisation est composé de molécules neutres d'hélium. Il ne peut en être autrement des autres gaz rares.

2° Les molécules biatomiques sont les plus nombreuses. On comprend, d'abord, qu'elles soient les seules possibles pour les atomes monovalents, si la neutralité de l'agrégat fait partie de la définition de la molécule.

On ne peut concevoir autrement les molécules neutres d'hydrogène ou d'haloïdes. C'est évidemment la forme la plus répandue pour les autres atomes à atomicité paire ou impaire qui donnent par leur réunion deux à deux des solides très satisfaisants. Quelquefois, néanmoins, cette biatomicité de la molécule n'est atteinte qu'à des températures élevées ; ainsi par exemple la vapeur de soufre ne l'atteint qu'au-dessus de 1000°. Au-dessous de cette température, la molécule de soufre est plus volumineuse

et comprend 4 à 6 atomes. De même, la molécule de vapeur de phosphore est formée de 4 atomes. On comprend ainsi qu'en partant de l'état solide jusqu'à la vaporisation complète, la molécule peut subir une simplification de plus en plus grande.

Etats allotropiques.

Ces différences dans le nombre d'atomes formant la molécule des corps simples ne vont pas sans des modifications dans l'arrangement des atomes entre eux. Ces arrangements divers correspondent à des états d'équilibre différents, déterminés par les conditions de température, de pression ou autres dans lesquelles se produit la molécule. Ces équilibres peuvent persister à l'état de faux équilibres, lorsque ces conditions se modifient trop vite pour que le remaniement des atomes puisse s'opérer.

C'est par cette polymérisation ou dépolymérisation que l'on peut expliquer facilement les états allotropiques des corps à l'état solide.

Famille du carbone.

Dans la famille du carbone, les modifications allotropiques sont nombreuses et quelques-unes présentent une réelle importance.

Au premier rang, il faut placer celles du carbone qui peut se présenter, à l'état naturel, sous la forme de diamant ou carbone cristallisé, sous la forme de graphite ou celle de carbone amorphe. C'est sous cette dernière forme qu'on l'obtient artificiellement. On peut toutefois transformer le carbone amorphe en graphite.

Le diamant s'oppose complètement aux autres formes. Il est cristallisé, les autres sont amorphes ; il est transparent, les autres sont opaques ; il est isolant, les autres présentent une conductibilité électrique et calorifique plus ou moins marquée. Il semble donc bien être composé par des molécules fermées, alors que le graphite et le carbone amorphe seraient constitués par des molécules diffuses.

Les liens intimes qui unissent les divers atomes en raison de leur quadrivalence ont pour résultat de constituer vis-à-vis de l'agitation moléculaire des blocs plus volumineux que l'atome : aussi le carbone fait-il exception à la loi de Dulong et Petit. Le diamant constitue la forme la plus condensée ; le produit du poids atomique par la chaleur spécifique ne s'élève pour lui qu'à 1,76 ; pour le graphite à 2,4 ; pour le charbon amorphe à 3 environ. Le diamant semble être constitué par un agrégat solidement constitué par 4 atomes de carbone (*fig. 90*). Il y aurait donc vraisemblance à ce qu'il se soit formé par la condensation de vapeurs de carbone portées à une très haute température.

De même, les propriétés chimiques différencient très nettement ces différentes formes. Un mélange d'acide azotique et de chlorate de potasse n'a aucune action sur le diamant, mais transforme le graphite en oxydes graphitiques insolubles et donne des produits gazeux ou volatils par oxydation du carbone amorphe.

Le carbone amorphe peut être transformé en graphite, notamment par sa solution dans un métal, le fer principalement. Par refroidissement, il cristallise sous forme de

graphite : c'est sous cette forme qu'on le rencontre dans les fontes.

L'élévation de la température joue un rôle dans cette transformation. On rencontre donc le graphite dans les produits soumis à une haute température (arc électrique, graphite du charbon des cornues). Quant à la transformation du graphite en diamant, elle a été souvent tentée sans succès pratique. Des expériences de Moissan, il semble résulter qu'aux conditions de température doivent s'ajouter, pour l'obtention du carbone cristallisé, des conditions de pression très élevée.

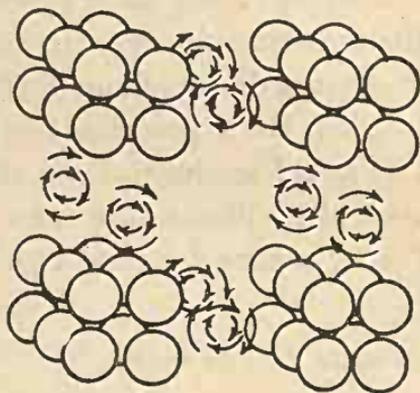


Fig. 90.
Forme moléculaire du diamant.

Les modifications allotropiques du silicium sont de peu d'importance, bien que l'on en ait décrit un grand nombre. Il semble plutôt s'agir là de différences d'états physiques (amorphe ou cristallisé) plutôt que de constitutions moléculaires différentes. La conductibilité très faible dans les deux cas semble en faveur de molécules fermées.

Le cas de l'étain est spécialement intéressant. Lorsqu'on abaisse la température de ce métal aux environs de -40° , il présente une altération consistant en un effritement sous forme de poudre grise que l'on a nommé maladie ou lépre de l'étain, ce qui est d'autant plus légitime que cette

affection est contagieuse. La véritable température de transformation de ces deux étains allotropiques (l'étain gris et l'étain blanc) se trouvant aux environs de 20° ; c'est la présence de cristaux d'étain gris qui détermine la transformation de l'étain blanc au-dessous de cette température. En l'absence de ces cristaux, l'étain blanc persiste au-dessous de 20° par un phénomène analogue à la sursaturation. On a peu étudié la conductibilité de ces deux formes qui semblent, l'une et l'autre, appartenir à des molécules diffuses, car elles se comportent, l'une et l'autre, comme des conducteurs de première classe.

Famille de l'oxygène.

Les corps de la famille de l'oxygène se font remarquer par la variété de leurs formes allotropiques.

L'ozone, forme allotropique de l'oxygène, présente un grand intérêt théorique et pratique. En effet, on a pu établir par sa vitesse de diffusion et par les modifications de volume qui accompagnent sa formation (contraction) et sa destruction (augmentation de volume), que la molécule d'ozone est formée de trois molécules d'oxygène (*fig. 91*). D'autre part, l'ozone se produit toutes les fois que la molécule d'oxygène est brisée (effluve, ionisations diverses) ou se dégage brusquement sous la forme atomique (décomposition de l'eau par le fluor). Il se transforme en oxygène par suite de la friabilité de sa molécule, et, pour la même raison, présente une grande activité chimique. Cette activité est utilisée industriellement, spécialement dans la stérilisation des eaux potables.

La molécule du soufre à l'état de vapeur est variable suivant la température. Au-dessus de 800° , elle est biatomique, mais elle se polymérise à mesure que la température s'abaisse ; la vapeur prend alors une coloration rougeâtre. On admet généralement que cette polymérisation de la vapeur a pour limite S^8 . Tel est du reste le poids moléculaire que présente le soufre dans ses solutions (sulfure de carbone, soufre, phosphore, etc...). Cette tendance à la polymérisation doit se poursuivre à l'état liquide et à

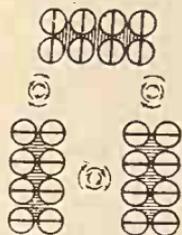
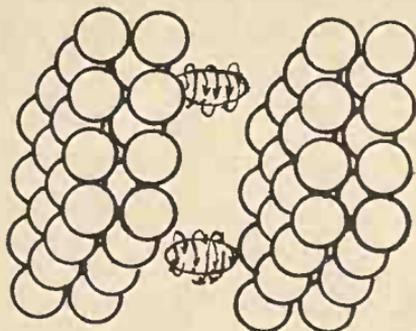


Fig. 91. — Ozone.

Fig. 92. — Molécule de soufre S^8 .

l'état solide, donnant naissance à un grand nombre de formes, différentes par leur viscosité, leur forme cristalline (soufre orthorhombique ou octaédrique et soufre prismatique), leur solubilité dans le sulfure de carbone, etc... La nature des solvants, la température et la lumière jouent un rôle dans la genèse de ces diverses formes allotropiques. Toutes ces molécules sont des molécules fermées comme le montre la résistance électrique du soufre.

Ce dernier facteur présente un intérêt particulier dans

L'étude des formes allotropiques du sélénium. Ce corps se présente sous trois formes principales : la forme vitreuse

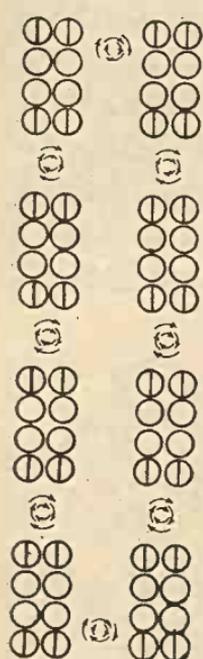


Fig. 93. — Molécule de soufre S^8 .

ou amorphe, la forme cristallisée rouge, la forme cristallisée grise ou métallique. Les molécules des deux premières formes sont isolantes ; la conductibilité de la forme métallique indique l'état diffus de la molécule. La transformation en sélénium métallique qui est la forme stable s'opère sous l'influence de la chaleur ; mais la lumière semble l'effectuer à la température ordinaire sous forme réversible, c'est-à-dire que l'éclairement d'une baguette de sélénium la rend momentanément conductrice et cette propriété a été utilisée pour la transmission des impressions lumineuses à distance. La vapeur est biatomique au-dessus de 1420° . Au-dessous de cette température, la molécule est plus complexe.

Le tellure se présente également sous la forme amorphe ou sous la forme cristallisée. Sa vapeur est biatomique, Te^2 .

Famille de l'azote.

Dans la famille de l'azote, l'attention a été, dans ces dernières années, attirée par Strutt sur la différence entre les propriétés de l'azote ordinaire de l'air et celles de l'azote soumis à l'effluve électrique. Ce dernier, en effet, devient chimiquement actif et s'unit à l'oxygène, l'hydrogène, les carbures gazeux, etc... Il admet donc une forme allotro-

rique active de l'azote qui pourrait être formée d'atomes libres d'azote, mais plus probablement de molécules inversées d'azote qui posséderaient, évidemment, une activité chimique due au mode de distribution des électrons interatomiques (*fig. 94 et 95*).

Le phosphore se présente sous deux formes allotropiques, connues sous le nom de phosphore rouge et de phosphore blanc. La forme blanche est active, toxique et soluble dans le sulfure de carbone; la forme rouge est insoluble, inoffensive et ses propriétés chimiques sont beaucoup moins accentuées. On peut interpréter leurs molécules de la manière

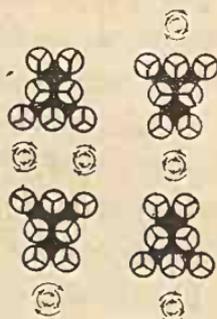


Fig. 94. Azote actif.
Fig. 95. Azote inactif.

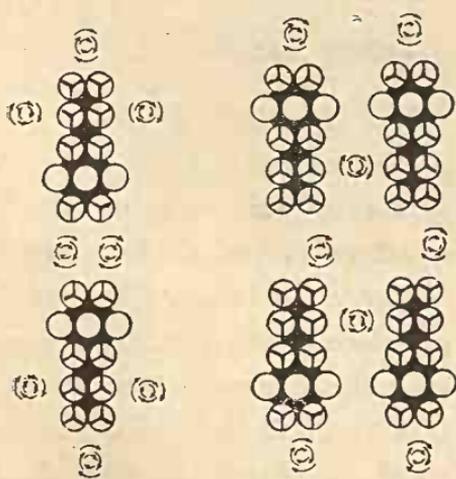


Fig. 96. Phosphore blanc.
Fig. 97. Phosphore rouge.

ci-contre (*fig. 96 et 97*). La chaleur, la lumière, l'électricité (rayons cathodiques, rayons du radium), certaines réactions chimiques, opèrent cette transformation, utilisée dans l'industrie. Là encore, il s'agit probablement de polymérisations moléculaires, comme l'indique l'étude de la

valeur de phosphore qui est tétra-atomique au-dessous de

1000° et devient biatomique au-dessus de cette température.

La vapeur d'arsenic correspond également jusqu'à 1750° à la formule As^4 . Au-dessus, il se forme un certain nombre de molécules As^2 . La molécule fermée As^4 peut être conservée en refroidissant brusquement les vapeurs d'arsenic. C'est l'arsenic jaune, soluble dans le sulfure de carbone. Les autres formes allotropiques de l'arsenic se rapprochent de l'arsenic ordinaire si elles ne se confondent pas avec lui.

L'antimoine peut également être obtenu par électrolyse de son chlorure sous une forme instable qui fait explosion sous l'influence d'un choc ou de la chaleur en se transformant en antimoine ordinaire.

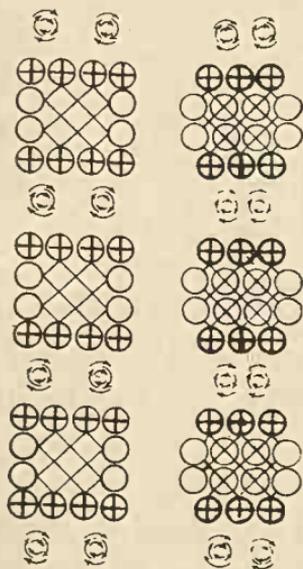


Fig. 98. — Deux groupements moléculaires possibles des atomes de fer.

Familles métalliques.

Les métaux proprement dits présentent peu de formes allotropiques en raison même de la structure diffuse de leur molécule. Rien de tel n'a été relevé ni pour les métaux alcalins ni pour les métaux alcalino-terreux. Les différences de coloration ou d'activité chimique signalées dans le platine, l'argent, l'or, etc., ne sont pas des états allotropiques proprement dits mais des différences de

propriétés dues à la division plus ou moins grande du métal.

Il en peut être de même des formes explosives que présentent le ruthénium, le rhodium, l'iridium lorsqu'on dissout dans un acide un de leurs alliages avec le zinc ou le plomb.

Le fer toutefois présente des modifications très intéressantes : chauffé au-dessus de 900° , il perd ses propriétés magnétiques et subit une contraction brusque. On distingue donc nettement deux variétés : le fer α , magnétique, et le fer γ qui ne l'est pas (*fig. 96*). Entre 780° et 900° , on a décrit une troisième forme, fer β , non magnétique, dont l'existence est moins bien établie. Il est probable que la chaleur détruit l'orientation parallèle des atomes de fer, orientation à laquelle le fer α doit ses propriétés magnétiques.

Groupe des gaz rares.

Dans le groupe des gaz rares, signalons que les molécules du chlore, du brome et surtout de l'iode deviennent mono-atomiques à haute température. Elles se trouvent donc à l'état d'ions (J.-J. Thomson a constaté la conductibilité de ces

gaz ou vapeurs) et présentent ainsi une activité très grande. La différence des propriétés du fluor et des autres halogènes doit être attribuée à la forme de sa

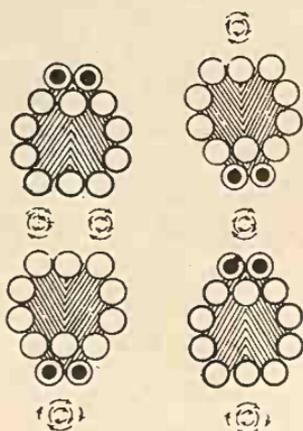


Fig. 99.
Chlore actif.

Fig. 100.
Chlore ordinaire.

molécule qu'impose la structure moléculaire de l'acide fluorhydrique. L'activité du chlore sous l'influence de la lumière pourrait être utilement représentée par la formation de molécules Cl^2 , analogues à celles du fluor, qui agiraient directement sur l'hydrogène ou sur l'eau.

CHAPITRE VIII

L'EAU ET SES IONS. — ACIDES ET BASES.

Avant d'étudier dans les volumes suivants, les molécules de plus en plus compliquées qui s'échelonnent depuis les minéraux aux réactions brutales jusqu'aux délicats édifices de la chimie biologique, en passant par les combinaisons qui, en nombre infini, forment avec quatre corps simples toute la chimie organique, nous devons, comme exemple et comme synthèse, dire ici quelques mots de la molécule H^2O , commune à ces trois domaines, et qui les domine d'autant plus que l'on pénètre plus avant dans le mécanisme de l'action chimique.

Importance géogénique de l'eau.

L'eau dont les anciens avaient fait, non sans raison, un des principaux éléments, a modelé physiquement la surface du globe terrestre, mais son emprise n'est pas moindre au point de vue chimique. On sait que, dans les mines, on constate toujours une différence capitale entre les espèces minérales existant au-dessus et celles que l'on rencontre au-dessous du niveau hydrostatique, c'est-à-dire de cette ligne au-dessus de laquelle l'eau circule d'une manière active. Cette action de l'eau est une action

physico-chimique au premier chef; elle agit comme oxydant et transforme les molécules continues ou diffuses des oxydes ou des sulfures naturels en molécules fermées plus ou moins solubles (hydrates de bases, sulfates, etc.); ou, comme solvant, elle entraîne avec elle les molécules fermées (composés alcalins, composés halogénés, etc.). Peut-être, par une décomposition violente des carbures et des siliciures, a-t-elle, aux temps géologiques, donné lieu à des réactions violentes accompagnées de phénomènes volcaniques.

On peut dire que, depuis la formation de la terre, la vie de notre planète a été liée à l'état physique de l'eau qui compose une partie importante de sa masse. Alors que sa température était encore élevée, l'eau faisait presque uniquement partie de l'atmosphère gazeuse. Au moment du refroidissement, le passage à l'état liquide a provoqué ces chutes diluviennes qui ont joué le plus grand rôle dans l'érosion des parties saillantes. Les périodes glaciaires, liées à la solidification de l'eau, ont également contribué au modelage de son relief. Enfin le cycle actuel entre les trois états, joint à la circulation souterraine, a amené et continue de produire une ségrégation progressive entre les éléments solubles, composés de molécules fermées, qui vont s'accumuler dans les océans et les éléments insolubles qui forment l'ossature continentale.

Importance chimique de l'eau.

De même que cette chimie naturelle, la chimie expérimentale et la chimie industrielle ne sont pas moins dominées par le rôle de l'eau. C'est le solvant presque unique

que l'on emploie en chimie minérale et la voie humide est, pour ainsi dire, une méthode générale de préparation des corps. Les travaux récents montrent même son intervention inattendue dans les réactions où elle semble avoir le moins de part et l'expérience a établi que les réactions entre gaz complètement desséchés sont presque impossibles et, en tout cas, grandement facilitées par la présence d'une minime quantité de vapeur d'eau.

La chimie organique, presque entière, est l'histoire des combinaisons de l'eau ou de ses éléments avec le carbone (hydrates de carbone) et l'azote.

Quant à son rôle en chimie biologique, il suffit de rappeler que l'eau constitue la majeure partie du poids des êtres vivants et que la vie elle-même n'est pas concevable dans les conditions terrestres en dehors de la présence des molécules H^2O .

Les solutions.

L'eau, avons-nous dit, est le solvant le plus important à tous points de vue. Il est donc nécessaire de donner à ce sujet quelques aperçus sur le mécanisme des solutions, bien qu'il appartienne plutôt à la physique qu'à la chimie.

Nous avons décrit, à propos de la théorie cinétique, le fourmillement intense des molécules des gaz et des liquides, sans cesse heurtées les unes par les autres, ainsi que les phénomènes qui résultent de ce mouvement incessant.

Si nous considérons la surface d'un solide, composé de molécules fermées (ou pouvant le devenir sous l'action

chimique du solvant) et plongeant dans un liquide, nous voyons que deux actions opposées s'y trouvent en présence. D'une part, les molécules du solvant viennent frapper la surface solide, et la résultante de chaque choc sera plus ou moins grande suivant la force vive de la molécule en action et sa direction normale ou oblique par rapport à la surface solide. Il en résultera une tendance à la désagrégation de cette surface et à la mise en liberté de particules ténues pouvant se composer d'une ou plusieurs molécules, mais sur lesquelles, dans ce dernier cas, les chocs du solvant continueront leur action d'autant plus facilement que le rapport de la surface au volume sera plus grand.

D'autre part, l'existence même du solide suppose entre les molécules qui le composent, une attraction réciproque, à laquelle on a donné le nom de cohésion. Non seulement cette attraction s'oppose à la désagrégation, mais encore elle provoque la fixation des molécules identiques ou similaires (corps isomorphes) que l'agitation moléculaire amène au contact de la surface solide.

A un moment donné, sauf dans le cas où le solide est soluble en toutes proportions dans le solvant, il se produit entre ces deux actions opposées un état d'équilibre statistique, tout à fait analogue à celui que nous avons étudié à propos de la loi des masses, appliquée aux milieux hétérogènes (voir page 83). Cet équilibre sera atteint lorsque, dans un temps donné, autant de molécules du corps dissous se fixeront à la surface de la phase solide qu'il y aura de molécules du même corps passant dans la phase liquide sous l'influence des chocs moléculaires.

La solubilité est donc un rapport dont les deux éléments sont : 1° l'attraction plus ou moins grande des molécules du solide entre elles ; 2° la force vive moyenne des molécules du solvant à la température considérée.

Elle dépend donc : 1° de la nature du corps solide ; 2° de la nature du solvant (forme de sa molécule, viscosité, tension superficielle) ; 3° des conditions extérieures et principalement de la température qui augmente la force vive moyenne des molécules du solvant et diminue la cohésion du solide, mais qui, exceptionnellement, peut diminuer la solubilité en provoquant des réactions chimiques secondaires.

Les molécules détachées du solide diffusent dans le liquide, c'est-à-dire sont entraînées par la multiplicité des chocs loin de la surface solide et se comportent désormais par rapport aux molécules du liquide comme des molécules gazeuses, à moins que des réactions d'ordre chimique ne viennent intervenir entre elles.

Lorsque la solution du solide est complète, les molécules du corps dissous sont, au bout d'un certain temps au repos ou instantanément par l'agitation, régulièrement réparties dans le liquide et le milieu devient homogène. Corps dissous et liquide ne forment plus qu'une seule phase.

L'ionisation des solutions.

Mais cette homogénéité ne saurait, bien entendu, être extrapolée à l'infini et, si nous considérons un très petit espace, par exemple un espace de l'ordre moléculaire, cette façade d'homogénéité disparaît puisque, dans deux

espaces voisins l'un sera occupé par une molécule du solvant et l'autre par une molécule du corps dissous. Plus la

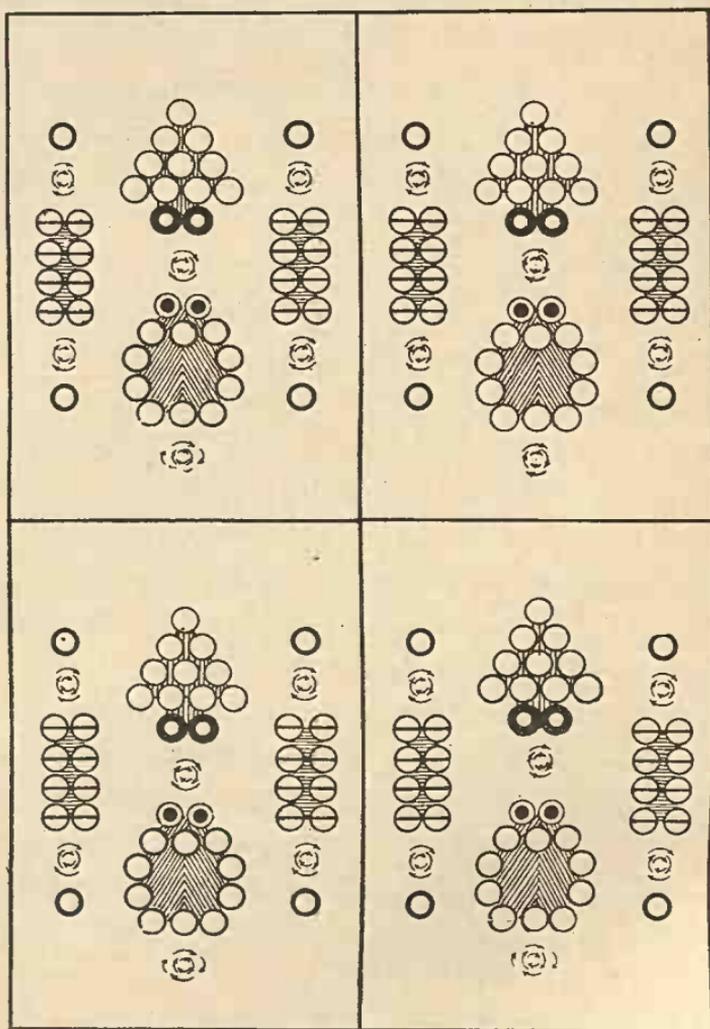


Fig. 101.

Solution concentrée de chlorure de sodium.

concentration sera faible, plus cette homogénéité sera précaire puisque plus nombreux seront les espaces dont

les molécules seules du solvant occuperont la totalité, par rapport aux espaces dans lesquels un nombre déterminé

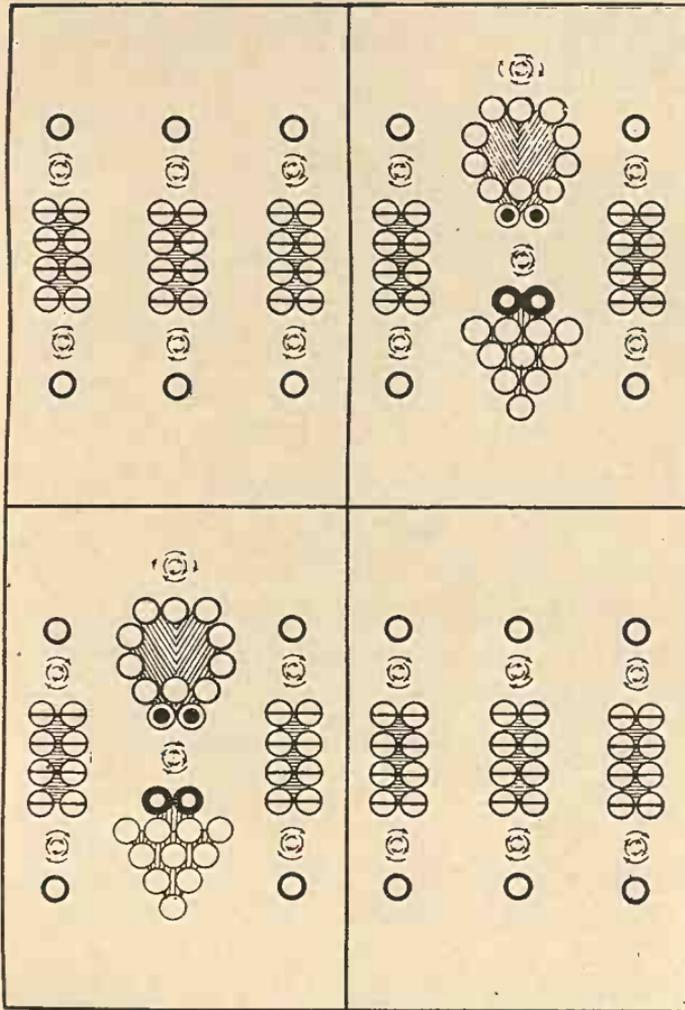


Fig. 102.

Solution diluée de chlorure de sodium.

de molécules du solvant seront mélangées à une molécule du corps dissous (*fig. 101 et 102*).

Considérons ce qui se passe dans un de ces derniers espaces. Les molécules du solvant bousculent, pour ainsi dire, les molécules du corps dissous, mettant ainsi à l'épreuve la solidité des liens interatomiques qui en réunissent les différents atomes.

Si celle-ci présente un point de moindre résistance, elle se rompt en ce point et si, comme c'est le cas le plus fréquent, cette moindre résistance provient de ce que l'électron est plus attiré par une partie constituante de la molécule que par l'autre, il accompagne cette partie qui possède ainsi une charge négative alors que l'autre est chargée positivement.

Ce sont les deux ions qui, d'après la découverte capitale d'Arrhénius, préexistent dans les solutions et sont mis en évidence par la conductivité de la solution, lorsqu'on y introduit deux électrodes. Comme nous l'avons vu plus haut (chapitre 1) l'électrode positif attire les ions négatifs et rétablit la neutralité électrique en absorbant les électrons en excès qui passent sous le conducteur, et l'électrode négatif, au contraire, cède des électrons qui unissent les ions positifs et reconstituent des molécules neutres.

Nous pouvons maintenant comprendre ce qui se passe dans une solution et, pour en avoir une notion plus objective, étudions les phénomènes que ces chocs et ces ruptures moléculaires provoquent dans une solution moyennement concentrée de chlorure de sodium.

Les molécules d'eau agissant par chocs répétés sur les molécules salines les tiraillent et en provoquent la rupture au bout d'un temps moyen qui, en vertu de la loi de

Bernouilli, est toujours le même si l'on considère un grand nombre de molécules, placées dans des conditions extérieures identiques (fig. 103 et 104).

Le nombre des ruptures moléculaires en un temps donné et dans un volume donné (par exemple en une seconde et dans un centimètre cubè) sera donc en raison directe du nombre de molécules du corps dissous, c'est-à-dire de sa concentration dans le solvant.

En dehors de cette concentration, plusieurs facteurs interviennent dans la rupture. Du côté du corps

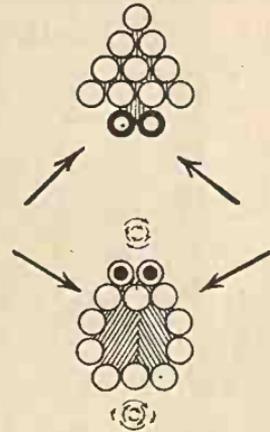


Fig. 103.
Ionisation de la molécule de chlorure de sodium.

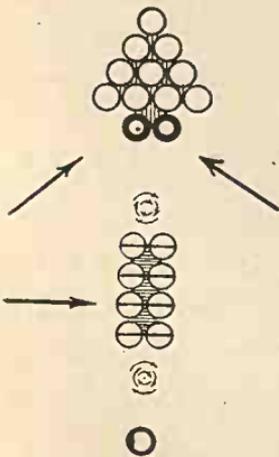


Fig. 104.
Ionisation de la molécule de soude.

dissous, c'est la fragilité propre de la molécule résultant de sa structure, de la répulsion plus ou moins grande exercée l'une sur l'autre par les masses positives et de l'attraction plus ou moins grande exercée par la surface de combinaison de l'ion positif au point d'attache de l'électron. Cette fragilité, toujours la même pour une molécule déterminée à l'état de repos, c'est-à-dire au zéro absolu, augmente par le mouvement thermique : il est, en effet, bien

évident, qu'un choc subi par la molécule au moment où la

liaison fragile est à son maximum de tension déterminera plus facilement une rupture qu'un choc de même intensité agissant sur la même molécule lorsque le lien vibrant est dans sa période de relâchement.

Du côté du solvant, c'est le nombre et la violence des chocs qui sont les agents déterminants. Ces éléments varient avec la nature de ce solvant suivant un coefficient propre à chacun et avec la température qui est l'expression même de l'agitation thermique.

En vertu de la loi de l'équipartition de l'énergie, toutes les molécules possèdent la même force vive ; mais les plus petites, agissant sur une surface plus restreinte sont des agents de rupture plus efficaces. Si l'on compare, en effet, une pierre et une balle de fusil animées d'une force vive égale, on voit que cette dernière correspond à une puissance de pénétration d'autant plus grande que la surface sur laquelle elle agit est plus réduite. L'eau, plus petite molécule liquide, sera donc un ionisant très efficace.

On peut donc dire que le nombre de molécules brisées dans l'unité de temps ou la vitesse d'ionisation est en raison directe de la concentration c , d'un coefficient de fragilité k , propre au corps dissous, et d'un coefficient k' représentant la force vive moyenne des molécules du solvant ; d'autre part cette vitesse augmente avec la température.

$$V = ckk'(ft.)$$

D'après cette formule, on voit qu'après un temps déterminé, d'autant plus bref que la température est plus

élevée, toutes les molécules devraient être brisées et l'ionisation de la solution serait complète, si aucun autre ordre de phénomènes n'intervenait dans le système.

Mais il se produit un phénomène inverse, identique à celui que nous avons étudié dans la statique chimique et que nous avons indiqué dans le paragraphe précédent. En effet, lorsque deux fragments chargés, l'un d'électricité positive, l'autre d'électricité négative, se trouvent à une distance assez faible pour que l'attraction électrostatique puisse s'exercer, ils ont une tendance à s'unir pour reconstituer une molécule électriquement neutre semblable à celle qui leur a donné naissance. Cette reconstitution s'opère avec une vitesse qui dépend évidemment de la concentration des deux ions c_1 et du coefficient k_1 d'attraction chimique qui existe entre eux. Cette vitesse est également influencée par la température qui, agissant sur l'agitation thermique, augmente les chances de rencontre, mais beaucoup moins que les chances de rupture.

On a donc :

$$V_1 = c_1 k_1 (f_1 t) \quad \text{et} \quad ft > f_1 t.$$

La vitesse mesurable représente donc le nombre d'ions produit dans l'unité de temps après déduction du nombre d'ions disparus dans le même temps par reconstitution des molécules.

Lorsque $ckk'(ft) = c_1 k_1 (f_1 t)$, la vitesse apparente devient nulle par la formation d'un équilibre statistique, semblable à celui qui exprime la loi des masses. Cet équilibre est, en général, très rapidement atteint, les réactions ioniques étant presque instantanées.

De ces considérations, on peut tirer plusieurs déductions d'ordre pratique qui sont vérifiées par l'expérience.

En premier lieu, le temps nécessaire à la rupture d'une molécule prise isolément est absolument indépendant de la concentration puisque, à peu près seuls, les chocs des molécules du solvant doivent entrer en considération.

Il n'en est pas de même du temps nécessaire à la reconstitution d'une molécule par la rencontre de deux fragments. Il est bien évident que plus les fragments seront clairsemés dans la solution, moins seront grandes les chances de rencontre; plus sera donc long le temps qui s'écoulera entre le moment de la rupture et celui de la reconstitution.

Au moment où l'équilibre statistique sera atteint, il en résultera un rapport constant entre le nombre des molécules brisées, n , et celui des molécules intactes, n' : c'est le degré d'ionisation qui s'exprime par le rapport $\frac{n}{n'}$. La limite serait atteinte, si la dilution devenait si grande que les fragments formés n'aient plus aucune chance de se rencontrer: le rapport deviendrait alors $\frac{n}{0} = \infty$. L'ionisation serait complète.

D'autre part, la température favorisant beaucoup plus la rupture des molécules que leur reconstitution, il est tout naturel que le degré d'ionisation que présente une solution de concentration fixe, augmente avec la température. En effet $ckk'(ft)$, croissant avec la température plus rapidement que $c_1k_1(f_1t)$, l'équilibre ne peut se rétablir que

par l'augmentation corrélative du terme c_1 , c'est-à-dire par une augmentation du nombre d'ions libres.

En troisième lieu, si une solution contient plusieurs espèces de molécules dissoutes, ayant un ion commun, les chances de rencontre et de reconstitution seront augmentées et le degré d'ionisation de chaque espèce de molécule en sera abaissé. Par exemple, si nous avons dans la même solution du chlorure de sodium et de l'acide chlorhydrique, il existera à l'état de liberté plus d'ions Cl^- que dans une solution d'acide chlorhydrique pur. Les chances de rencontre entre des ions Cl^- et des ions H^+ seront donc augmentées et le degré d'ionisation de l'acide abaissé proportionnellement par suite de la reconstitution plus rapide des molécules HCl brisées.

L'ionisation de l'eau pure.

Examinons d'abord l'action des molécules d'eau les unes sur les autres, c'est-à-dire le degré d'ionisation de l'eau pure. H_2O paraît être un agrégat particulièrement solide et la conductibilité propre de l'eau est minime. Opérant sur de l'eau aussi pure que possible, Kohlrausch est arrivé à un chiffre voisin de 10^{-7} pour le degré d'ionisation $\frac{n}{n}$, c'est-à-dire la concentration des ions à la température de 25° .

Nous avons vu plus haut (page 113), à propos de la dissociation, que la vapeur d'eau pouvait, à une température très élevée, se décomposer en oxygène et hydrogène; mais l'agitation thermique dans un liquide ne provoque jamais une dislocation aussi complète de la

molécule. Les seuls ions de l'eau se produisant dans ces conditions sont l'ion H^+ et l'ion OH^- , la rupture de la molécule se produisant à la jonction d'un des hydrogènes avec le reste de la molécule et l'électron interatomique restant attaché au fragment OH^- .

Les ions H^+ et OH^- .

On connaît peu de chose sur les propriétés des ions H^+ et OH^- en dehors de leur importance chimique que nous allons étudier tout à l'heure. On sait néanmoins qu'ils sont extrêmement solubles dans l'eau. Ce fait est particulièrement remarquable en ce qui concerne l'ion H^+ . En effet, la molécule H_2 , c'est-à-dire le gaz hydrogène, formée par l'union de deux ions H^+ sous l'action d'un électron interatomique est fort peu soluble dans l'eau. C'est là un exemple des énormes modifications physicochimiques que peut provoquer l'adjonction ou la soustraction d'un électron dans un système matériel.

Les ions H^+ et OH^- sont extrêmement mobiles. Comme nous l'avons vu dans le premier volume de cet ouvrage, l'ion H^+ représente l'unité de matière, c'est-à-dire la plus petite masse matérielle connue. D'après la loi de l'équipartition de l'énergie, la vitesse s'accroît d'autant plus que la masse diminue. Sa force vive $\frac{1}{2}mv^2$ est donc considérable ; il en résulte que les ions H^+ diffusent facilement et que leur rencontre avec des molécules étrangères en provoque fréquemment la rupture en leur point le plus fragile. Aussi les ions H^+ jouissent-ils de propriétés catalytiques très actives.

Il en est de même à un moindre degré de l'ion OH^- qui constitue l'anion le plus mobile en raison de sa faible masse.

Le réactif physiologique est très sensible à ces deux ions ; l'ion H^+ produisant dans les organes du goût la sensation connue sous le nom de saveur acide et l'ion OH^- , celle de saveur alcaline.

Acides, bases, corps neutres.

Ces notions permettent maintenant de donner une représentation concrète de ce que nous devons entendre par acides, bases, corps neutres, corps amphotères.

Un acide est un corps dont la solution dans l'eau donne naissance à la formation d'ions H^+ .

Une base est un corps dont la solution dans l'eau donne naissance à la formation d'ions OH^- .

Un corps neutre est un corps dont la solution dans l'eau ne donne naissance ni à des ions H^+ , ni à des ions OH^- , et l'on devrait réserver le nom de corps amphotères aux corps qui par solution dans l'eau sont susceptibles de donner naissance à la fois à des ions H^+ et à des ions OH^- .

Acidité forte. — Acidité faible. — Acidité totale. — Acidité libre.

L'atome ou les atomes d'hydrogène qui ferment la molécule, présentent souvent à leur insertion le point le plus fragile de cette molécule très résistante par ailleurs. Les chocs moléculaires du solvant le ou les détachent donc aisément et c'est à la présence de ces ions H^+ libres



que la solution des corps présentant cette particularité doit les propriétés chimiques et organoleptiques qui caractérisent les acides.

Ces propriétés sont d'autant plus accentuées que le nombre d'ions H^+ est plus grand dans la solution. Un acide est donc d'autant *plus fort* que sa molécule est plus fragile, c'est-à-dire qu'il est plus ionisable et au contraire d'autant *plus faible* que sa molécule est plus solide.

Il y a lieu néanmoins de bien établir la différence capitale qui existe entre cette *force* de l'acide, due à la mise en liberté des ions H^+ et que l'on appelle pour cela l'*acidité libre*, et l'*acidité totale* d'une solution, notion absolument différente.

Si on dissout en effet divers acides monobasiques dans l'eau, de manière à avoir une solution normale — c'est-à-dire, contenant dans un litre un poids d'acide correspondant numériquement à son poids moléculaire, on comprend que chacune de ces solutions est équivalente aux autres au point de vue de la quantité d'alcali susceptible de produire la saturation de l'acide.

Néanmoins le degré d'ionisation pourra être très différent suivant la force ou la faiblesse de l'acide et l'acidité libre correspond, comme nous venons de le voir, à ce degré d'ionisation.

Si par un mélange avec une autre solution, une réaction s'effectue amenant la disparition des ions H^+ , l'hydrogène ionisable se transforme progressivement en hydrogène ionisé et le résultat final est le même qu'il s'agisse d'un acide fort ou d'un acide faible. Pratiquement, la détermination de l'acidité totale est alors seule importante.

C'est le cas le plus fréquent dans la chimie minérale.

Si, au contraire, la concentration de l'acide reste la même pendant toute la durée de la réaction, comme cela se produit dans les actions catalytiques (par exemple l'hydrolyse du saccharose par un acide), l'acidité libre est le seul facteur intéressant et l'acide sera d'autant plus actif, qu'il sera plus fort, c'est-à-dire plus dissocié.

L'ion négatif des acides.

A l'inverse de l'ion positif H^+ , l'ion négatif des acides peut présenter une structure plus ou moins compliquée. Il est parfois monatomique et l'on donne le nom d'hydracides aux corps ainsi composés : les acides halogénés.

A. fluorhydrique



Fig. 105.
Acide fluorhydrique.

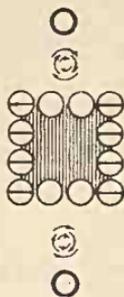


Fig. 106.
Acide sulfhydrique.

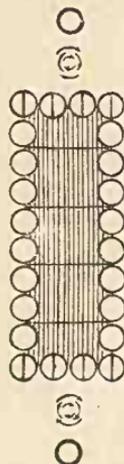


Fig. 107.
Acide sélénhydrique.

F^2Cl^2 (fig. 105), ClH (fig. 142), BrP , IH , en sont les meilleurs exemples.

L'acidité libre est déjà beaucoup moins marquée dans

les solutions des hydracides dont le radical négatif appartient à la famille de l'oxygène SH^2 (*fig.* 106), SeH^2

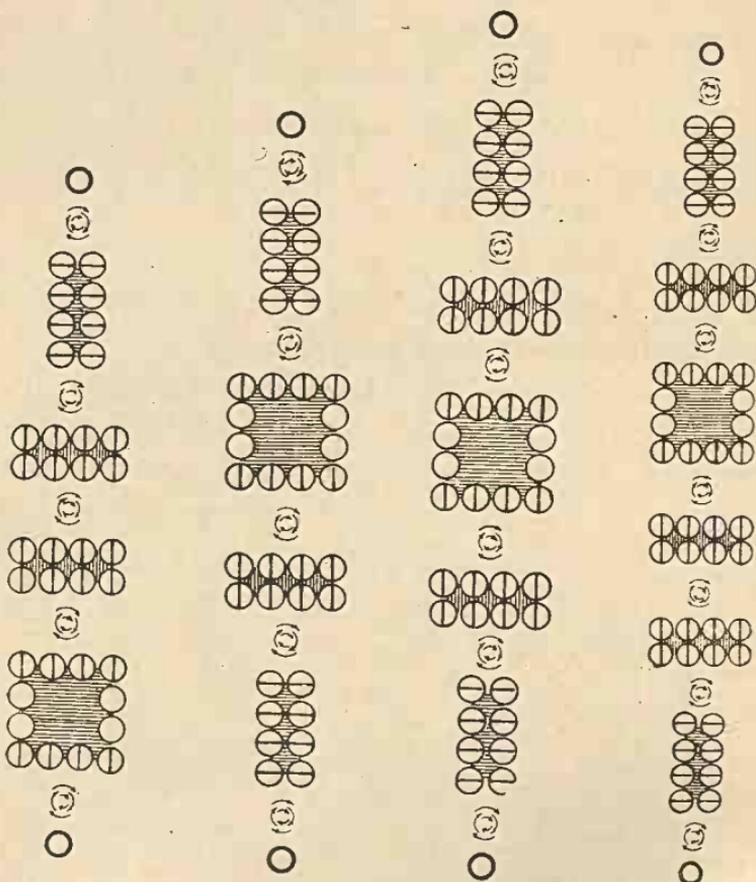


Fig. 108.
Acide
sulfonique.
 SO^3H^2 .

Fig. 109.
Acide
sulfureux.
 SO^2H^2

Fig. 110.
Acide
sulfurique.
 SO^4H^2

Fig. 111.
Acide
monoper
sulfurique.
 SO^5H^2 .

(*fig.* 107), TeH^2 . Nous verrons, dans le troisième volume (chapitre 1) que les autres hydrures ne sont pas ionisables. L'ion négatif des autres acides est presque toujours

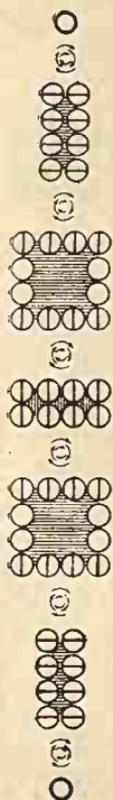


Fig. 112.
Acide
hyposulfureux.
 $S^2O^3H^2$



Fig. 113.
Acide
hydrosulfureux.
 $S^2O^4H^2$

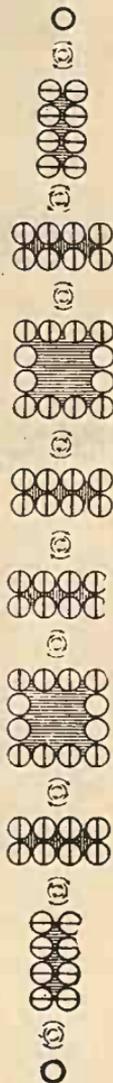


Fig. 114.
Acide
dithionique.
 $S^2O^6H^2$

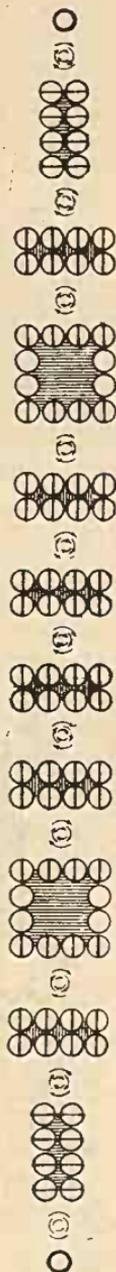


Fig. 115. — Acide persulfurique. $S^2O^8H^2$.



Fig. 116. — Acirithionique. $S^3O^6H^2$.

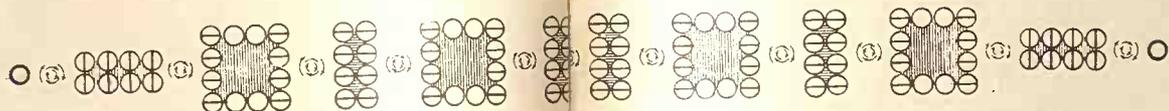


Fig. 117. — Acidtrathionique. $S^4H^6O^2$.



Fig. 118. — Acidotathionique. $S^5H^6O^2$.

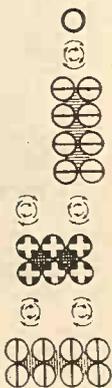


Fig. 119.
Fonction acide.

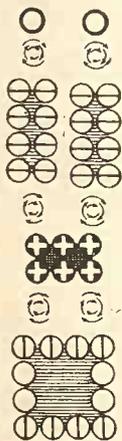


Fig. 120.
Acide
monosulfocarbonique.

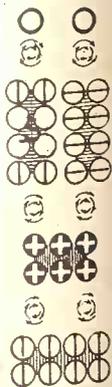


Fig. 121.
Acide
thiocarbonique.

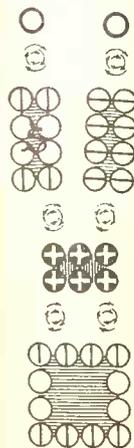


Fig. 122.
Acide
sulfthiocarbonique
ou acide xanthique.

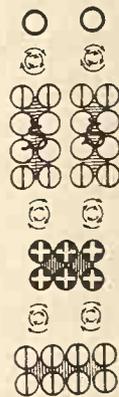


Fig. 123.
Acide
dithiocarbonique.

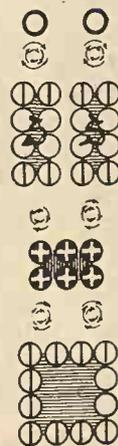


Fig. 124.
Acide
sulfodithiocarbonique
ou acide sulfocarbonique.

oxygéné et la rupture moléculaire se produit à la jonction d'un oxygène et d'un hydrogène. Ce sont les oxacides dont la structure peut être fort compliquée. Nous figurons ici comme exemple les différents oxacides du soufre, série qui épuise presque toutes les possibilités des combinaisons entre ces deux atomes (*fig.* 108 à 118).

Tous les acides organiques appartiennent à cette catégorie puisque le groupe CO.OH (*fig.* 119) est caractéristique de cette fonction et que l'ionisation se produit toujours entre O et H.

A côté des oxacides, on peut décrire les sulfacides dans lesquels un atome remplace un atome d'oxygène, comme dans la série des acides sulfocarbonés (*fig.* 120 à 124).

Enfin quelques groupes atomiques peuvent se comporter à la manière d'un atome métalloïdique, ainsi que nous le verrons plus loin (tome III, chap. VI). Les types de ces acides sont les acides cyanhydriques, simple, CAzH (*fig.* 125), ou composés (acides sulfocyanhydrique, ferrocyanhydrique, ferricyanhydrique, etc., etc.).



Fig. 125.
Acide
cyanhydrique.

Sels acides.

Dans le cas où l'ion négatif du corps dissous est un ion bivalent, nous n'avons considéré jusqu'ici que le cas où l'hydrogène ferme la molécule à ses deux extrémités.

Mais parfois une de ces extrémités présente un ion métallique, ce qui n'empêche pas l'hydrogène de l'autre extrémité de s'ioniser et de communiquer à la solution le caractère des solutions acides.

Ce sont les sels acides dont la nomenclature se ressent des incertitudes qui régnaient sur leur structure moléculaire.

Prenons, par exemple, parmi les hydracides, les sulfhydrates de sulfure (fig. 126) qu'il est facile de représenter d'une manière satisfaisante.

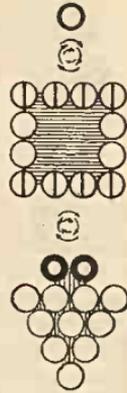


Fig. 126.
Sulfhydrate
acide
(sulfhydrate
de sulfure)
de sodium.

Les bisulfites, bisulfates (fig. 127), bicarbonates, les sels monobasiques ou bibasiques des acides tribasiques ou tétrabasiques sont des sels acides. Néanmoins, les réactions apparentes sont quelquefois plus complexes, l'hydrogène terminal peut n'avoir que peu de tendance à se détacher par ionisation, c'est-à-dire l'extrémité hydrogène de la molécule se comporte comme celle d'un acide faible. Il peut alors apparaître des phénomènes d'hydrolyse, voilant la réaction acide. Dans les sels acides, il s'agit donc plutôt d'acidité totale que d'acidité libre.

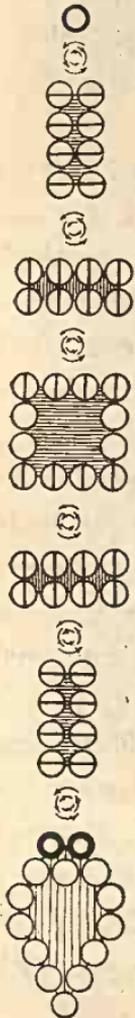


Fig. 127.
Sulfate acide
de potassium.

Anhydrides d'acides.

On donne le nom d'anhydrides d'acides à des corps qui, mis en présence de l'eau, sont capables de produire un acide, non plus par solu-

tion, mais par combinaison avec ses éléments H^+ et OH^- .

Ces anhydrides peuvent être des molécules continues, par exemple l'anhydride sulfurique, $—SO^3—SO^3—SO^3$ (*fig. 128*) et l'union avec les éléments de l'eau les transforme en molécules fermées.

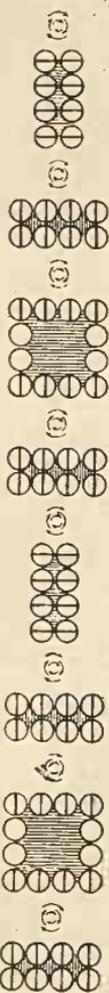
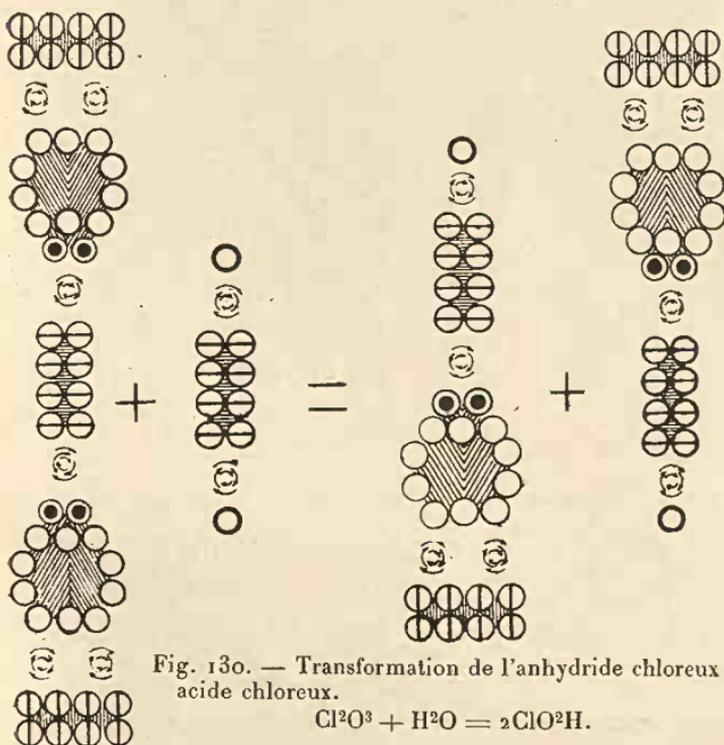
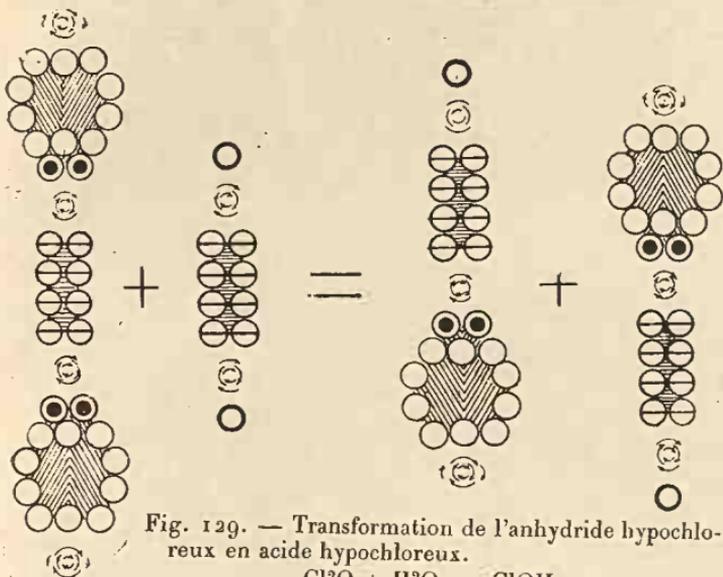


Fig. 128.
Anhydride
sulfurique
(SO^3)ⁿ.

La molécule de l'anhydride peut être également une molécule fermée dont la combinaison avec l'eau produit deux molécules d'acide. On peut voir combien notre méthode de représentation des molécules rend facilement accessible la compréhension de cette réaction. Prenons comme exemple les anhydrides du chlore. Le moins oxygéné, Cl^2O , l'anhydride hypochloreux donne par hydratation deux molécules d'acide hypochloreux, $ClOH$ (*fig. 129*). L'anhydride chloreux, Cl^2O^3 , produit de même manière deux molécules d'acide chloreux, ClO^2H (*fig. 130*). L'anhydride chlorique, ClO^2 ou Cl^2O^4 , donne par solution dans l'eau une molécule d'acide chloreux et une molécule d'acide chlorique, ClO^3H (*fig. 131*). Enfin l'action de l'eau sur l'anhydride perchlorique, Cl^2O^7 , produit deux molécules d'acide perchlorique, ClO^4H (*fig. 132*).

En chimie organique, les anhydrides correspondent à une catégorie de corps, dans lesquels les deux radicaux acides peuvent être identiques ou différents. Prenons pour exemple l'anhydride diacé-



tique (*fig. 133*) et l'anhydride mixte acétoformique (*fig. 134*).

Parfois même, lorsque la structure de la molécule le per-

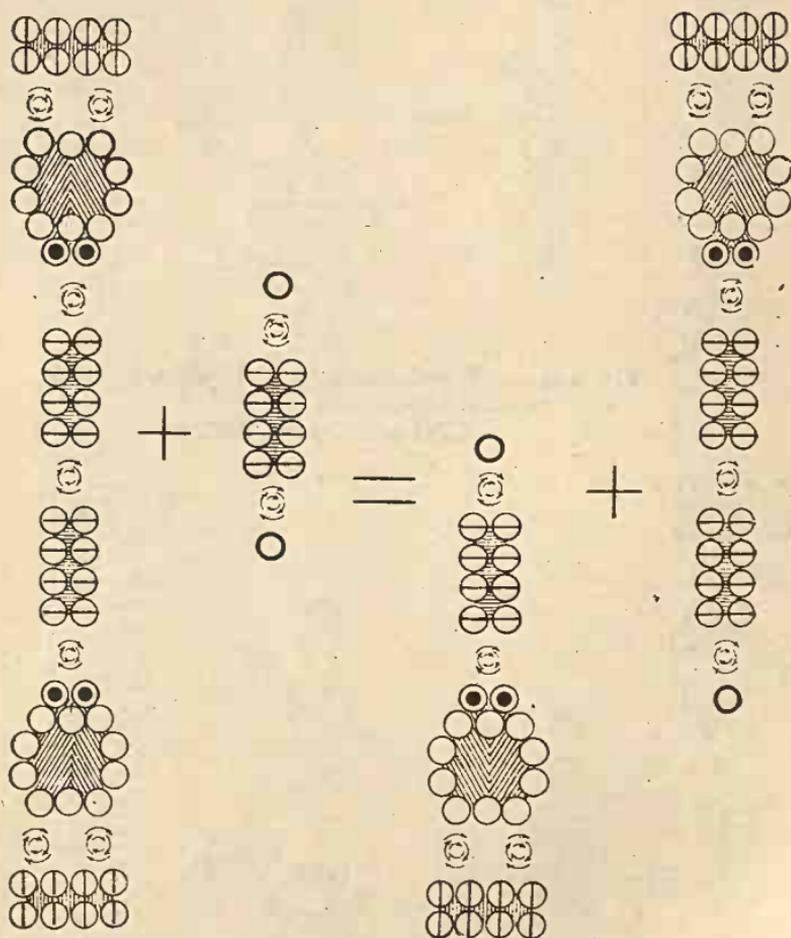
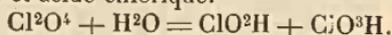


Fig. 131. — Transformation de l'anhydride chlorique (bioxyde de chlore) en acide chlorique et acide chlorique.



met, la perte d'eau peut se produire aux dépens de deux fonctions acides appartenant à la même molécule. On obtient ainsi des anhydrides internes. Prenons pour

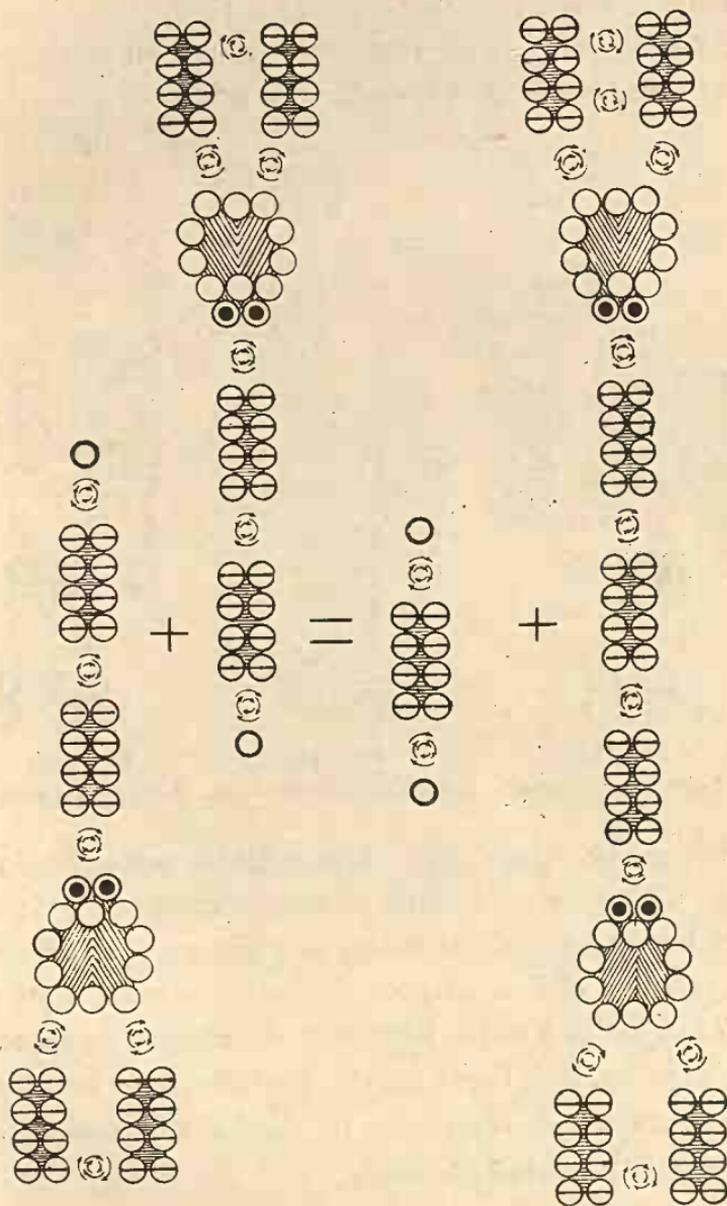


Fig. 132.

Transformation de l'anhydride perchlorique en acide perchlorique.

exemple l'anhydride maléique (*fig. 135*) qui se produit forcément lorsque l'on veut ramener dans un même plan les atomes composant la molécule d'acide

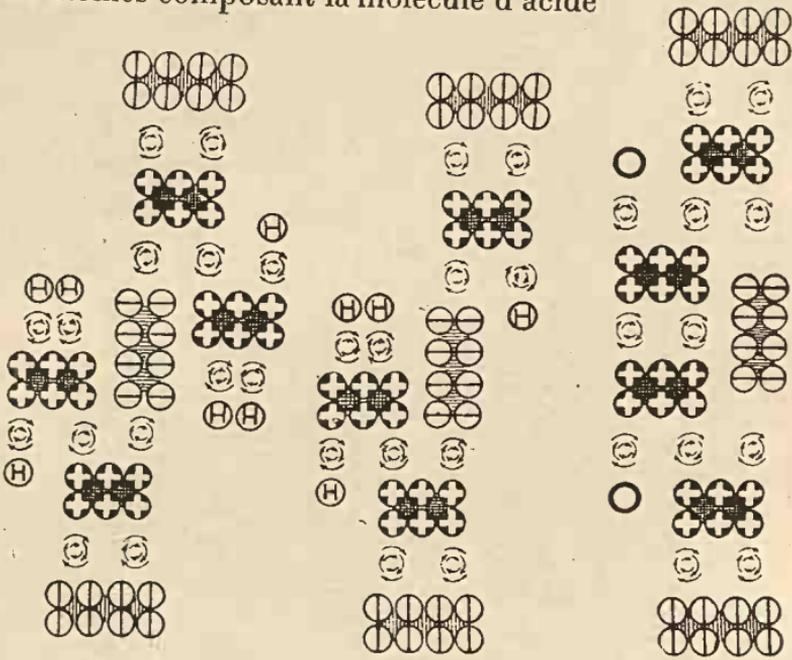


Fig. 133.

Anhydride acétique.

Fig. 134.

Anhydride acétoformique.

Fig. 135.

Anhydride maléique.

maléique (v. page 47). L'anhydride orthophtalique (*fig. 136*) montre également bien comment l'oxygène liant les deux fonctions acides se place avec la précision d'un puzzle, et l'on ne peut dénier un certain degré de vérité objective à notre figuration des atomes de carbone et d'oxygène, qui, basée sur des considérations tout à fait étrangères à ces réactions, en donne néanmoins une représentation si satisfaisante.

Corps basiques.

L'étude des corps basiques est exactement symétrique

de celle des corps acides, la présence de l'ion OH^- se substituant à celle de l'ion H^+ . Le point le plus fragile de leur molécule se trouve au point de jonction d'un

hydroxyle OH^- avec le reste de la molécule. L'électron interatomique accompagne l'hydroxyle et

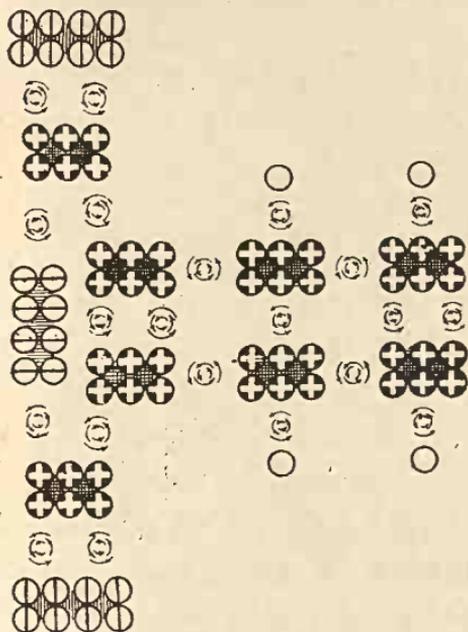


Fig. 136.
Anhydride orthophtalique.

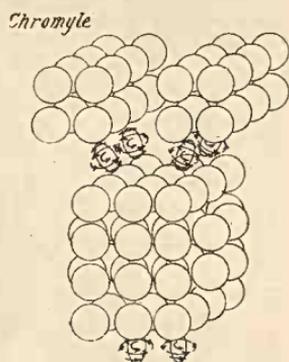


Fig. 137.
Chromyle.

l'on a ainsi d'un côté l'ion OH^- , de l'autre côté un ion positif.

Ce dernier est le plus souvent dans la chimie minérale, constitué par un atome métallique. Parfois deux ou plusieurs atomes métalliques sont unis et fonctionnent ensemble comme un ion polyvalent. C'est ainsi que Cu^2 représente un ion positif bivalent et Fe^2 un ion positif hexavalent.

Certains groupes oxygénés (chromyle, *fig.* 137, ura-

nyle, osmyle) peuvent également former des ions positifs plus ou moins complexes.

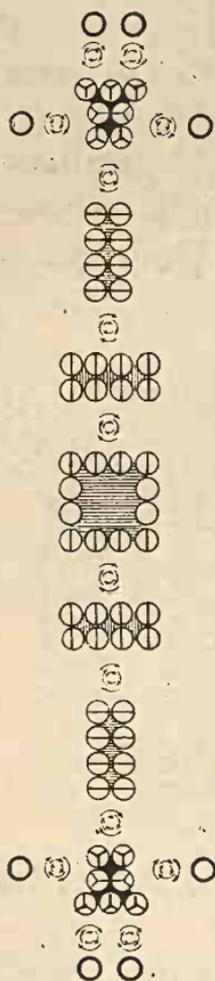


Fig. 138.
Sulfate
d'ammonium.

Le groupe AzH^+ (ion ammonium) se comporte comme un métal alcalin dans les sels ammoniacaux et la plupart des bases organiques sont formées par la substitution de fonctions organiques aux hydrogènes du groupe AzH^+ .

De même qu'une acidité totale, on peut considérer une basicité totale, par opposition à la basicité libre, proportionnelle à la concentration des ions OH^- . La molécule de certains sels contient une quantité de radical basique supérieure à celle qui est nécessaire à la saturation du radical acide. Ce sont des sels basiques, que l'on nomme aussi sous-sels (sous-nitrate de bismuth, sous-acétate de plomb, etc.).

Les oxydes anhydres des métaux se transforment plus ou moins facilement en hydrates basiques par la combinaison avec l'eau. Souvent, comme nous l'avons vu à propos des anhydrides d'acides, leur combinaison avec l'eau est extrêmement violente. Les protoxydes de sodium, de potassium, de baryum (Na_2O , *fig.* 139, K_2O , BaO , la chaux vive CaO , *fig.* 140), en sont de bons exemples.

Réactifs colorants.

A propos de l'insolubilité du gaz hydrogène, opposée à la grande solubilité de l'ion H^+ , nous avons signalé les différences considérables que produisent dans les propriétés physiques d'un corps la présence; l'absence ou

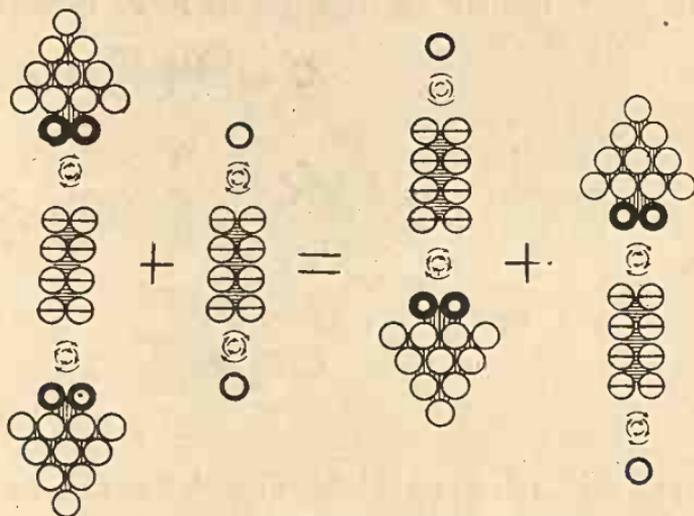


Fig. 139. — Hydratation de l'oxyde de sodium.
 $Na_2O + H_2O = 2NaOH.$

l'état des électrons interatomiques. Cet exemple confirme l'importance que nous leur avons attribuée dans la genèse intime de ces propriétés (voir page 29). Les indicateurs colorés employés pour déceler l'acidité ou la basicité d'une solution viennent également à l'appui de ces idées théoriques.

En effet, pour qu'un acide ou une base faibles puissent être utilisés comme indicateurs, il faut et il suffit que ces corps présentent des colorations différentes, suivant qu'ils

existent dans la solution à l'état d'ions ou de molécules non dissociées. La phtaléine du phénol, le tournesol, la cochenille, le rouge Congo, le nitrophénol, etc., sont des acides extrêmement faibles dont les ions et les molécules présentent des couleurs différentes.

L'anion de la phénolphthaléine est rouge, la molécule est incolore; l'anion du tournesol est bleu, la molécule

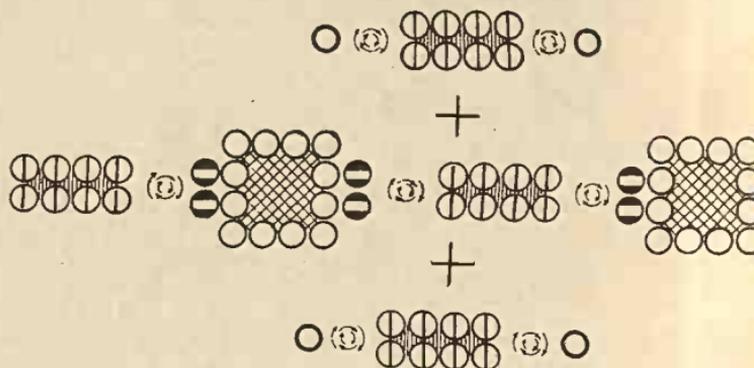


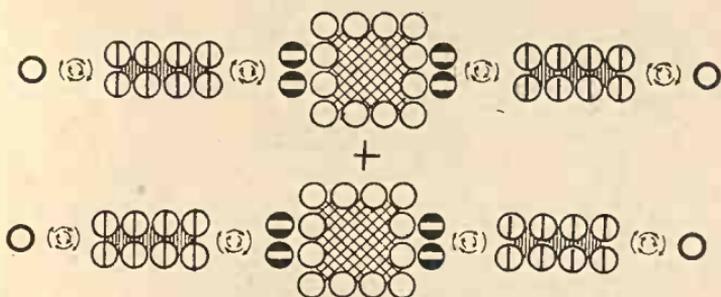
Fig. 140. — Hydratation de

est rouge. En raison de la faible dissociation de ces corps, leurs anions ne peuvent subsister dans la solution que lorsque les ions H^+ sont extrêmement rares : de l'ordre de 10^{-7} pour la concentration de l'ion H^+ . Toute augmentation de cette concentration provoque la formation de molécules non dissociées. Toute diminution de ces ions H^+ , corrélative par exemple de l'augmentation des ions OH^- , a pour résultat la formation d'ions libres.

L'inverse a lieu pour les indicateurs basiques dont le méthylorange offre l'exemple le plus connu.

Le choix des indicateurs doit être dicté par la manière dont se comportent les produits de la réaction vis-à-vis

de l'hydrolyse et il convient d'éviter la rencontre d'un acide faible et d'une base faible. Les indicateurs acides (phénolphtaléine, tournesol, nitrophénol, etc.) doivent donc être préférés lorsqu'il s'agit de doser un acide faible ; les indicateurs alcalins (méthylorange) se montrent plus sensibles, au contraire, dans le cas d'une base faible. De toutes manières, la solution titrée doit toujours



être une base ou un acide forts, c'est-à-dire fortement dissociés.

Corps neutres.

D'après la définition que nous en avons donnée, un corps neutre est un composé qui, par sa solution dans l'eau, ne donne ni ions H^+ , ni ions OH^- . Cette éventualité peut reconnaître plusieurs causes :

- 1° Le corps peut ne pas être soluble dans l'eau ;
- 2° Étant soluble dans l'eau, sa molécule peut être assez solide pour supporter sans se briser les chocs moléculaires et ne donner naissance à aucun ion ;
- 3° Étant soluble dans l'eau et étant ionisable, sa molé-

cule peut, par sa rupture, ne produire que des ions différents de H^+ et de OH^- .

A cette dernière catégorie appartient la famille importante des sels neutres et cela nous amène à étudier ce qui se passe lorsqu'on mélange une solution basique et une solution acide.

Les ions libres H^+ , se trouvant en présence d'ions OH^-

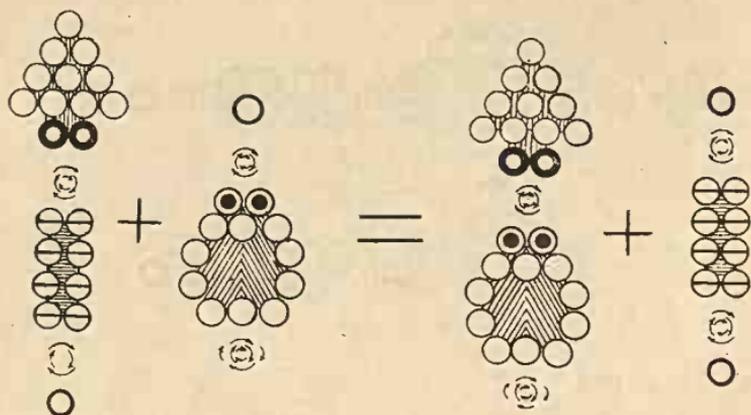


Fig. 141. — Neutralisation d'un acide par une base.
 $NaOH + HCl = NaCl + H_2O$.

libres, reconstituent des molécules d'eau qui, comme nous l'avons vu, n'ont qu'une faible tendance à s'ioniser. Les ions H^+ et OH^- disparaissent donc en tant qu'ions libres et, si les proportions ont été convenablement choisies, il ne reste plus dans la solution que les cations de la base et les anions de l'acide. Par leur réunion, ces cations et ces anions forment des molécules plus ou moins ionisables de sels (*fig. 141*); la solution ne présente plus aucun caractère acide ou basique; elle est neutralisée.

Phénomènes d'hydrolyse.

D'une manière générale, la concentration des ions H^+

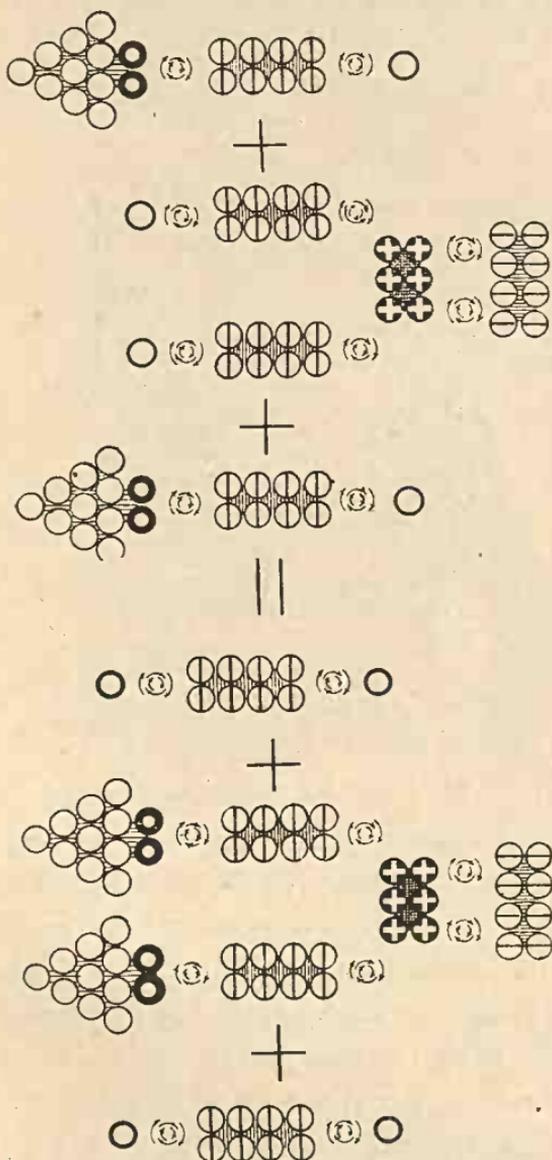


Fig. 142. — Hydrolyse du carbonate de sodium.
 $CO_3Na_2 + 2H_2O = 2Na + 2OH + CO_2H_2$.

et OH^- dans l'eau pure est très faible; aussi leur présence simultanée et en quantités égales ne donne naissance à aucune réaction. Il n'en est pas de même dans une solution d'un sel formé par un acide ou une base très faible c'est-à-dire très peu dissociable.

Dans une solution diluée de ce sel, il faudra tenir

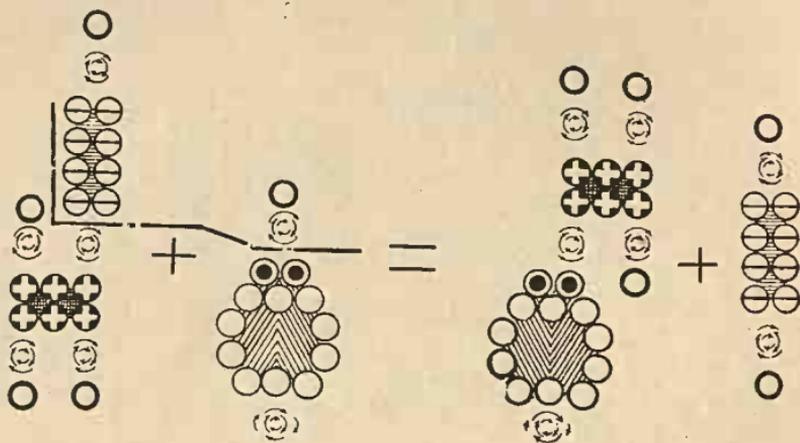


Fig. 143. — Préparation du chlorure de méthyle.
 $\text{CH}_3 - \text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3 - \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$.

compte des réactions se produisant entre les ions qu'il forme et les ions de l'eau : un acide peu dissocié pourra, par exemple, se produire en même temps qu'une base très dissociée, ce qui aura pour résultat de donner à la solution une réaction alcaline.

Un exemple concret fera mieux saisir ce phénomène un peu complexe. Choisissons un sel formé par l'union d'un acide faible, l'acide carbonique, et d'une base très forte, la potasse (*fig. 142*). Les ions provenant de la solution du carbonate de potasse dans l'eau seront les suivants : 2K^+ et CO_3^{--} . L'acide carbonique qui se forme par la rencontre

des ions CO_3^{--} avec les ions H^+ de l'eau est un acide extrêmement faible c'est-à-dire que la quantité d'ions H^+ pouvant persister en présence des ions CO_3^{--} est excessivement faible. Au contraire, la rencontre de K^+ avec un ion OH^- n'aura aucune tendance à produire une molécule neutre puisque la molécule KOH qui se formerait a une tendance immédiate à se briser en K^+ et OH^- . Au bout d'un certain temps, il y aura dans la solution, $\text{CO}_3\text{H}^2 + \text{K}^+ + \text{OH}^-$. Les ions libres OH^- donneront une réaction alcaline.

Inversement, l'hydrolyse des chlorures de bases très faibles (l'aniline par exemple) a pour résultat un équilibre moléculaire et ionique, dans lequel des ions H^+ restent en liberté et communiquent à la solution une réaction acide.

Corps amphotères.

On devrait réserver le nom d'amphotères aux corps

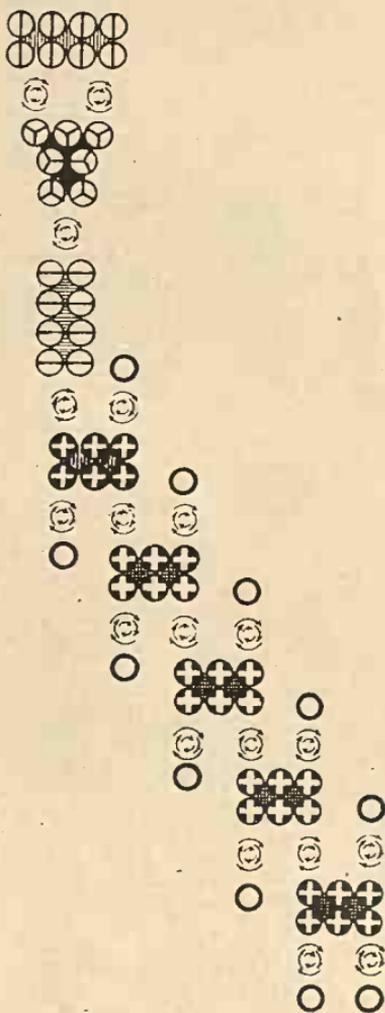


Fig. 144.
Nitrite d'amyle.

susceptibles de se comporter suivant le cas comme

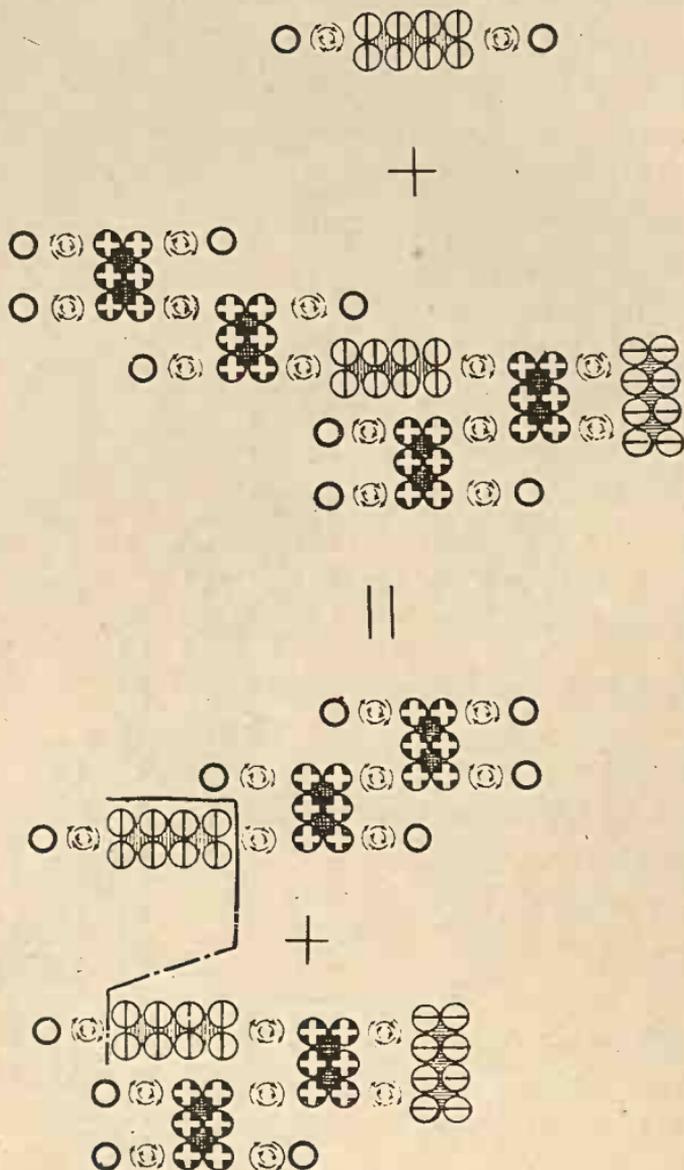


Fig. 145. — Préparation de l'acétate d'éthyle.
 Alcool éthylique + acide acétique = acétate d'éthyle + eau.
 $C^2H^5 - OH + C^2H^3 - CO - OH = C^2H^5 - O - CO - CH^3 + H^2O.$

un acide ou comme une base. La rupture de leur molécule peut, en effet, se produire au niveau de l'oxy-

gène ou de l'hydrogène de leurs hydroxyles terminaux.

Mais la concentration de ces ions H^+ et OH^- est toujours extrêmement faible pour plusieurs raisons. En premier lieu, la reconstitution rapide de la molécule d'eau lorsque ces deux ions viennent au contact s'oppose à leur coexistence en forte quantité dans la solution. Chez certains hydrates, leur minime solubilité, chez d'autres, la solidité de leur molécule tendent également au même résultat. Il s'agit donc plutôt dans ces cas d'acidité ou de basicité totale que d'acidité ou de basicité libre.

L'eau est le type des corps amphotères puisque la rupture de sa molécule dans les conditions considérées donne toujours des ions H^+ et OH^- .

En chimie minérale, beaucoup d'hydrates d'oxydes donnent avec les acides des composés où le corps considéré réagit comme un ion positif (chlorures d'étain, d'arsenic, d'antimoine, de chrome, de manganèse, etc., etc.). avec formation d'eau. Les mêmes hydrates se comportent comme des acides vis-à-vis des bases fortes dont l'ion métallique vient se substituer à l'ion hydrogène de l'oxyde (stannates, plombates, arsénates, antimonates, chromates, manganates, etc., v. volume III).

Parmi les corps organiques, les alcoolols offrent également des types très nets de corps amphotères. Le groupe

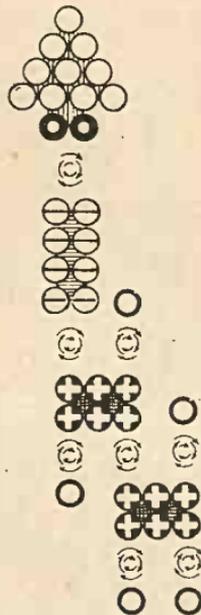


Fig. 146.
Éthylate de sodium.

OH qui caractérise la fonction alcoolique ou phénolique peut, en effet, se détacher complètement du reste de la molécule, entraînant avec lui l'électron interatomique. Le reste de la molécule devient un radical positif dont l'union

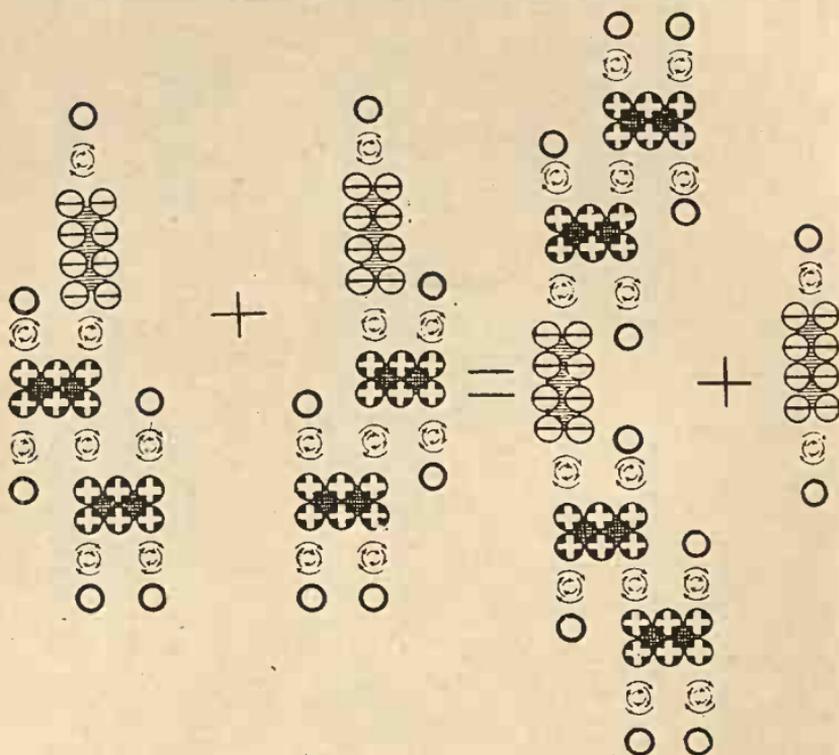
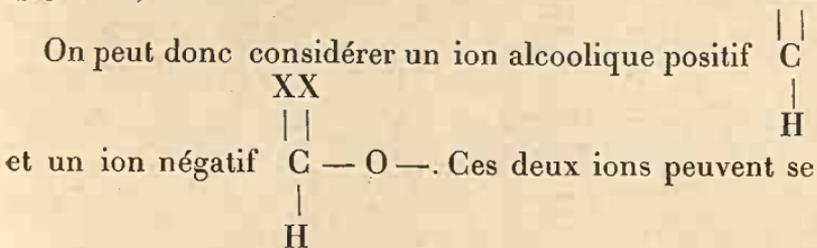


Fig. 147. — Éther diéthylique ou oxyde d'éthyle.
 $2\text{C}^2\text{H}^5 - \text{O} = \text{C}^2\text{H}^5 - \text{O} - \text{C}^2\text{H}^5 + \text{H}^2\text{O}$.

avec un ion négatif donne naissance à un éther-sel. L'ion négatif peut être un métalloïde (chlorure de méthyle, *fig.* 143, iodure d'éthyle) ou un radical d'oxacide minéral (nitrite d'amyle, *fig.* 144) ou un radical d'acide organique (acétate d'éthyle, *fig.* 145).

Néanmoins, plus exceptionnellement, la rupture se produit entre l'oxygène et l'hydrogène de l'hydroxyle OH;

l'électron interatomique reste alors avec le fragment complexe et devient l'attache d'un ion positif métallique. C'est ainsi que l'on peut obtenir l'éthylate de sodium (*fig. 146*), etc.



combinaison l'un à l'autre, formant ainsi une catégorie de

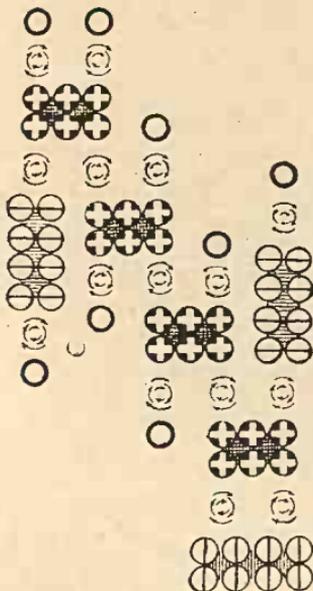


Fig. 148.
Acide oxybutylique.

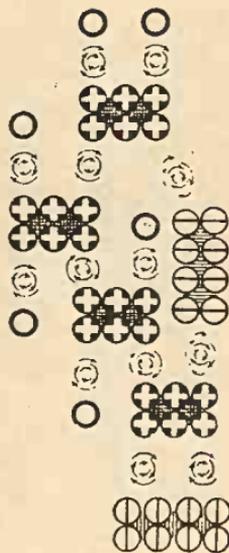


Fig. 149.
Butyrolactone.

corps neutres qui sont les éthers oxydes et sont formés de radicaux organiques identiques (*fig. 147*) ou de radicaux différents.

Parfois la fonction alcoolique peut fonctionner comme une base par rapport à une fonction acide appartenant à une même molécule et l'on a ainsi des éthers internes auxquels l'on a donné le nom de lactones (*fig.* 148 et 149).

Les figures ci-contre font voir avec quelle simplicité, nos modèles atomiques et moléculaires permettent de présenter ces réactions assez complexes.

CONCLUSIONS

Les lecteurs qui ont bien voulu nous suivre au cours de ces deux premiers volumes, ont pu constater qu'à l'aide d'hypothèses fort simples, nous avons pu représenter sinon expliquer les plus importantes questions générales de la chimie : le poids atomique, la valence, les lois diverses qui président à la classification naturelle des atomes et des molécules chimiques, les phénomènes électriques, calorifiques et lumineux qui conditionnent les réactions chimiques ou en résultent. Par une application élargie de la loi des masses, considérée comme fondamentale, il nous a été possible de dépouiller la statique et la dynamique moléculaires d'une grande part de l'appareil mathématique qui, à tort ou à raison, éloigne actuellement de la chimie beaucoup de jeunes esprits et de bonnes volontés. Nous pensons, de même, par la définition des molécules fermées, continues ou diffuses, avoir donné une base concrète à l'étude des propriétés optiques, électriques et chimiques des composés chimiques.

D'autre part, nos hypothèses nous ont permis de prévoir certains faits particuliers qui ont été confirmés depuis :

isotopie en général, argons, chlores isotopes, structure atomique des métaux alcalins, etc.

Nous ne discuterons pas le reproche que l'on a cru nous adresser en opposant nos conceptions statiques aux conceptions dynamiques de l'atome dont la mode, du reste, commence à décliner. En effet, par l'hypothèse de liens élastiques et *vibrants* intra et extra-atomiques, nous croyons avoir donné une interprétation *plus réelle et plus vivante*, tout en restant vérifiable par le calcul, des phénomènes ondulatoires intéressant la matière et l'éther, phénomènes dont l'étude forme une branche importante de la chimie physique, sans néanmoins l'absorber tout entière. En tout cas, nous finissons ce volume comme nous l'avons commencé, par une question préalable à toute discussion de systèmes.

La faculté de prévision est la pierre de touche de toute hypothèse, que celle-ci consiste en une analyse abstraite ou dans des images synthétiquement concrètes. Une *hypothèse chimique doit permettre d'expliquer, de prévoir ou au moins de représenter des faits chimiques*. Lorsque les autres figurations de l'atome auront cessé de se confiner dans les quelques phénomènes qui leur ont donné naissance et que leurs auteurs auront abordé franchement les problèmes moléculaires, nous pourrons en discuter l'*impossibilité chimique* qui saute aux yeux de tous les hommes de laboratoire que n'hypnotise pas le tableau noir. Les coïncidences numériques indiquées montrent, en effet, qu'elles sont *physiquement possibles*, mais ne prouvent pas qu'elles soient vraies.

En attendant, poursuivant notre programme, nous

espérons par l'étude des composés et des réactions de la chimie minérale et de la chimie organique, établir dans les deux volumes suivants, que nos hypothèses permettent de représenter d'une manière simple et rationnelle, les phénomènes chimiques aussi bien dans la statique des molécules que dans le dynamisme des réactions.

LES DIFFÉRENTS MODÈLES ATOMIQUES

SUPPLÉMENT AU II^e VOLUME DES ÉDIFICES PHYSICO-CHIMIQUES

L'impression de ce volume sur la « molécule chimique » était déjà complètement achevée quand nous avons cru devoir céder aux instances de nos amis et attirer l'attention des chimistes sur certaines objections que soulèvent les modèles atomiques actuellement à la mode.

Lorsqu'on se reporte aux mémoires originaux, on est étonné du dogmatisme avec lequel des hypothèses, souvent très timidement émises par leurs auteurs qui ne s'en dissimulaient ni la fragilité ni les contradictions, ont brusquement passé à l'état de vérités révélées, à l'égard desquelles le moindre scepticisme est une preuve d'ignorance ou de mauvais esprit scientifique. Il a suffi de quelques coïncidences numériques, résultant d'expériences dont la délicatesse n'exclut pas le coefficient personnel et l'autosuggestion de l'auteur, pour que toutes les insuffisances et même les désaccords des nouvelles théories disparaissent aussitôt.

On a donc présenté aux chimistes un modèle d'atome schématique et simple, que l'on a immédiatement entouré d'une triple enceinte de formules algébriques et voulu ainsi imposer à leur foi, sinon à leur raison. On leur a soigneusement dissimulé que cette unité de doctrine et cette simplicité apparente avaient dû être singulièrement modifiées à l'aide d'hypothèses adventices, de plus en plus risquées, à mesure que l'expérience venait dénoncer toutes les lacunes et toutes les invraisemblances de la théorie primitive.

Il faut avouer que les documents sur lesquels pouvait s'établir

une conviction éclairée, étaient épars dans la littérature étrangère ; dans ces conditions, c'était une tâche particulièrement ingrate pour l'auteur d'une théorie antérieure et adverse, que de chercher à dégager une doctrine de ces éléments souvent contradictoires, et, à moins que nous nous soyons contenté d'un étalage bibliographique fastidieux, on aurait eu beau jeu à nous accuser d'en faire un exposé tendancieux.

Il a bien mieux valu que cet essai soit fait par des adeptes convaincus des nouvelles théories et nous nous sommes félicités lorsque deux jeunes savants français de la plus haute culture, l'un surtout physicien, M. Bauer, l'autre plutôt chimiste, M. Lepape, eurent accompli la tâche difficile de réunir en un faisceau cohérent les travaux si nombreux et de valeurs si diverses sur lesquels sont basés les nouveaux modèles de représentation atomique. Nous voulons parler de l'atome système planétaire, auquel sir Rutherford et Bohr ont donné leur nom, bien que l'idée première en appartienne au grand physicien français, Jean Perrin. A cette théorie, se rattache — par un lien bien fragile — le modèle d'atome de Lewis-Langmuir.

Nous ne pouvons que conseiller à tous ceux qu'intéressent ces questions passionnantes la lecture attentive de ces deux opuscules. Les auteurs ont cherché — et ont réussi — à grouper d'une manière facilement accessible, tous les *faits* que l'expérience a pu recueillir et qui ont servi d'aliments aux *théories* et aux *calculs*. Ils ont exposé ces faits, ces théories, ces calculs avec le souci de n'y introduire aucune idée personnelle et, s'ils n'ont pu en faire jaillir une doctrine claire, ce n'est pas à eux, mais aux promoteurs des nouvelles théories que les reproches doivent s'adresser.

Nous aurions pu ressentir quelque amertume de n'y trouver aucune allusion à nos travaux qui, pourtant, datent de 1912 et ont été exposés longuement dans un livre : « Electronique et biologie » auquel on ne peut reprocher l'indigence des indications bibliographiques.

Mais nous leur pardonnons de grand cœur en échange du grand service qu'ils nous ont rendu en réalisant un travail devant lequel nous reculions pour la raison précédemment indiquée.

Au cours de cette discussion, nous renverrons donc princi-

palement à ces deux mémoires où ceux qui désireront remonter aux sources trouveront toutes les références nécessaires¹.

Mais, avant tout, nous exprimons le désir que les vrais chimistes, ceux qui manipulent et gardent le contact avec les faits, ne se désintéressent pas de ces questions qui sont, pour eux, d'un intérêt immédiat. Ils ne doivent pas oublier que l'atomistique est une science chimique au moins autant qu'une science physique, et que, pour *comprendre* la structure d'une molécule, il est nécessaire de se faire de l'atome une représentation aussi objective que possible.

Sans doute, ils ne liront pas sans mélancolie, que la notion de poids atomique, ce fait concret capital dont la détermination représente un si splendide effort de patience, d'ingéniosité et de précision, a fait son temps et doit céder le pas à une abstraction nouvelle, le nombre atomique, qui transforme en un carcan de fer l'admirable découverte de Mendéléeff. La nouvelle théorie de la valence, ou du moins l'absence de théorie de la valence commencera à les faire douter du progrès réel dû à l'intervention de la physique *moderne*. Ce ne sera pas sans stupeur qu'ils apprendront en même temps : 1° que ces nouvelles théories sont basées sur la précision merveilleuse avec laquelle on a mesuré le rapport entre le rayon de la circonférence parcourue par un électron autour du noyau d'un atome d'hydrogène ou d'un ion monovalent d'hélium, d'une part, et la fréquence des raies du spectre de l'hydrogène et de l'hélium, de l'autre ; 2° que cet atome neutre d'hydrogène et cet ion positif monovalent d'hélium se sont toujours dérobés à toute exploration directe et que ce sont précisément les deux seuls aspects sous lesquels on ne rencontre jamais l'hélium ni l'hydrogène.

1. Edmond Bauer, *La Théorie de Bohr, la constitution de l'atome et la classification périodiques des éléments*. Publication de la Société de chimie physique. Hermann, 1922.

Adolphe Lepage, *La discontinuité et l'unité de la matière*. Imprimerie P. Dupont, 1922.

M. Berthoud vient également de faire paraître (juin 1922) dans la collection Payot, un petit volume sur *la constitution des atomes*, qui est une excellente mise au point des théories régnantes et dont le dogmatisme un peu excessif semble avoir pour excuse une conviction sincère.

Mais qu'ils ne se laissent pas troubler par les affirmations dogmatiques qui leur sont prodiguées, ni intimider par la virtuosité des manieurs de formules. Il est de leur droit, de leur devoir même, de soumettre à la critique les bases sur lesquelles se sont édifiés les nouveaux dogmes, de voir si les invraisemblances chimiques sont compensées par quelques succès numériques, et surtout de ne pas oublier ni l'histoire des rayons N, ni celle des expériences de Crémieu et Rowland.

Nous allons donc étudier brièvement les points principaux des nouvelles doctrines : le noyau atomique, le nombre atomique, le système planétaire de l'atome. Enfin nous consacrerons quelques lignes à la discussion du modèle Lewis-Langmuir.

Le noyau atomique.

Alors que, dans la conception de J.-J. Thomson, la neutralité de l'atome était assurée par l'existence d'une *sphère* positive à l'intérieur de laquelle évoluaient les électrons, toute la masse positive dans le modèle de Rutherford, repris par Bohr, se trouve au contraire concentrée au centre de cette sphère et les électrons négatifs tournent autour de ce centre, comme des planètes autour du soleil.

Il fallait expliquer, dans une théorie purement électrique de la matière, comment l'élément positif de l'atome, tout en étant de signe contraire et égal en valeur électrique à la somme des électrons négatifs, était incomparablement plus lourd, puisque la masse d'un électron est 1850 fois moindre que celle de l'atome d'hydrogène. Pour cela, on a créé une de ces hypothèses qui doivent leur succès à leur apparence paradoxale. Il suffit, paraît-il, d'admettre que *le volume* du noyau positif est extrêmement petit par rapport à celui de l'électron, l'inertie de l'électricité augmentant avec sa densité c'est-à-dire avec sa concentration dans un espace plus restreint.

On oublie, bien entendu, de nous démontrer l'identité de nature des deux unités électriques et leur équivalence au point de vue de la gravitation ; mais nous n'en sommes pas à cela près, nous allons le voir tout à l'heure.

Premier résultat : le noyau doit être d'autant plus petit que l'atome possède un poids atomique plus élevé. C'est ce que l'on a admis d'abord. Il paraissait néanmoins un peu étrange que le noyau positif des atomes radioactifs donnât naissance en se brisant à des fragments beaucoup plus volumineux que le noyau de l'atome primitif.

D'autre part, l'élimination par les éléments radioactifs, de particules matérielles (rayons α) ayant même masse et même charge électrique, évoque forcément leur préformation dans l'atome et, par cela même, dans le noyau positif. Cette considération complique la question et enlève à la notion primitive du noyau sa belle ligne de simplicité.

Enfin, on ne peut s'empêcher d'être impressionné par le groupement des décimales des poids atomiques autour de l'unité, groupement sur lequel nous avons longuement insisté dans *Électronique et Biologie*, et que nous avons complètement développé dans le premier volume de cet ouvrage. Dans ces conditions, il est difficile de croire à la simplicité du noyau positif des divers atomes et l'on est amené fatalement à le considérer comme un agrégat d'unités, ces unités consistant en atomes d'hydrogène et peut-être aussi, d'après certains auteurs, en atomes d'hélium. Nous espérons n'avoir pas été complètement étranger à cette évolution.

En effet, d'après Lepape (p. 28), c'est en 1914 que sir Rutherford émit l'hypothèse hardie de l'identité de l'atome d'électricité positive avec l'atome d'hydrogène. Ici, l'erreur historique passe réellement les bornes. Depuis 1911, au moins, je soutiens publiquement cette thèse. Dans *Électronique et Biologie*, le deuxième chapitre en entier est consacré à établir cette identité entre l'unité d'électricité positive et l'ion H^+ et c'est sur cette base que j'ai établi un modèle d'atome, absolument personnel et original que j'ai exposé dans le chapitre IV d'*Électronique et Biologie* et longuement développé dans le premier volume du présent ouvrage.

On semble bien d'accord maintenant sur ce point capital, qui correspond à la règle de Prout et que je crois avoir été le premier à établir solidement. L'unité d'électricité positive que j'appelle également *unité de matière*, puisque la presque totalité de la masse de l'atome en relève, est l'ion H^+ , que ce soit l'atome

d'hydrogène, d'après moi, ou le noyau positif de l'atome d'hydrogène, d'après sir Rutherford et Bohr.

Voyons ce que devient cette vérité fondamentale dans l'atome de Rutherford et Bohr.

Pour Rutherford, la solution du problème est relativement simple. Le noyau positif est composé par l'agglomération de noyaux d'hydrogène. Il est bien évident que cette accumulation de particules électrisées positivement ne peut se comprendre que si la répulsion électrostatique existant entre ces unités est contrebalancée par la présence d'électrons négatifs. Le noyau atomique devient donc un agrégat de noyaux d'hydrogène et d'électrons. Ces derniers sont les électrons *intranucléaires* et leur nombre est égal à la différence entre le poids atomique et le nombre atomique, ce dernier représentant à la fois la charge positive du noyau (somme algébrique des charges positives et négatives) et le nombre des électrons périphériques.

Il est certain que cette structure n'est pas illogique, mais la notion première du noyau atomique en est singulièrement estompée. Le noyau punctiforme qui formait le centre du système planétaire est devenu un agrégat muriforme, d'un volume forcément beaucoup plus considérable. Nous avons vu, en effet, plus haut que ce centre positif avait reçu des physiciens un diamètre de beaucoup inférieur à celui de l'électron : il ne peut plus en être de même le jour où l'on admet dans sa structure un nombre important d'électrons qui peut dépasser la centaine dans les atomes de poids atomique élevé.

Comment s'établit la stabilité de ce noyau? Les auteurs n'insistent guère sur cette question qui ne semble pourtant pas négligeable. Un agrégat d'unités positives et négatives ne peut se maintenir en équilibre que si la différence de charges n'est pas excessive entre les deux groupes opposés, et l'imagination réalise difficilement la structure indiquée par Rutherford (Lepape, p. 64). Suivant ce modèle, les électrons négatifs seraient groupés dans le noyau « de telle manière que, à son voisinage immédiat, le noyau agirait comme un corps négatif électrisé, tandis qu'à une plus grande distance, c'est la force due à sa charge positive résultante qui s'exerce. Aucun électron ne peut être en équilibre très près du noyau. » Dans ces conditions, on se demande pour-

quoi ces électrons intranucléaires ne s'échappent pas eux-mêmes du noyau et comment, dans un atome déterminé, la proportion entre les électrons intra et extranucléaires est toujours identiquement la même, ce qui pourtant est absolument nécessaire ; car, dans la négative, ce serait toute la stabilité de l'atome et, par cela même, l'ensemble de ses propriétés chimiques et physiques qui serait modifié.

N'insistons pas sur cette invraisemblance et notons simplement que cette conception du noyau de Rutherford rend obligatoire l'hypothèse d'une force attractive entre les unités positives, force se propageant suivant une loi différente de la répulsion électrostatique. Or quelques auteurs nous ont reproché l'arbitraire de cette hypothèse que nous avons émise le premier pour expliquer la solidité de notre modèle atomique.

Néanmoins, une autre objection, d'ordre expérimental, vient s'élever contre la conception du noyau de Rutherford. D'après lui la somme des électrons intra et extranucléaires est numériquement égale à la somme des noyaux d'hydrogène composant le noyau atomique, c'est-à-dire au poids atomique. D'autre part, les électrons extranucléaires doivent graviter à une grande distance du noyau (Lepape, p. 63).

Or, 1° il résulte des recherches de Geiger, de Barkla, de W.-H. et W.-L. Bragg, par des méthodes différentes, que le nombre *total* des électrons est égal à la moitié environ du poids atomique, c'est-à-dire au nombre atomique. Il s'agit bien du nombre total, et non du nombre total diminué du nombre des électrons intranucléaires.

2° D'après les recherches de W.-L. Bragg, la majeure partie des électrons est groupée dans la portion *la plus profonde* de la sphère occupée par l'atome, c'est-à-dire à proximité du noyau central (Lepape, p. 88).

Pour concilier ces conclusions avec celles de Rutherford, il faut admettre que le fait pour un électron d'être ou de devenir intranucléaire, équivaut à sa *disparition complète*, puisque ni optiquement, ni électriquement, il ne se montre accessible. Sur quoi repose désormais l'hypothèse des électrons intranucléaires ?

Avec Bohr, nous quittons complètement les représentations con-

crètes pour entrer dans l'abstraction pure. Si l'on se reporte aux mémoires originaux ou si l'on suit l'exposé très exact de Bauer, on est frappé de l'indifférence hautaine avec laquelle Bohr traite cette question pourtant si importante de la structure du noyau.

Ce ne sont plus, comme dans le modèle de Rutherford, des noyaux d'hydrogène agglomérés qui forment le noyau, ce sont des *charges élémentaires positives*. Quant au support de ces charges, on ne s'en occupe pas. Le nombre des charges élémentaires est égal au nombre atomique, égal lui-même au nombre des électrons de l'atome.

Résultat : L'hydrogène ayant le numéro 1 possède une charge élémentaire. L'hélium ayant le n° 2 (X3 étant, en effet, trop gênant comme nous le verrons), l'hélium, dis-je, possède deux charges élémentaires. C'est là une affirmation tranchante que l'on ne se donne même pas la peine de développer.

Il faudrait pourtant s'entendre. Si, comme cela paraît certain, la masse de l'atome, mesurée par son poids atomique, est due presque entièrement à la masse du noyau, si, d'autre part, cette masse représente la somme des particules positives constituant ce noyau, ce n'est pas deux charges élémentaires que doit posséder le noyau de l'hélium, mais quatre.

Le cas de l'hélium est, en effet, particulièrement intéressant puisqu'il est le moins compliqué et qu'il permet ainsi des comparaisons objectives.

Pour Rutherford (Lepape, p. 63), la particule α aurait la structure suivante : 4 noyaux d'hydrogène, très petits, symétriquement placés entre deux électrons 2000 fois plus gros, mais ceux-ci fortement aplatis par l'attraction électrostatique puissante des charges positives : le noyau d'hélium aurait ainsi la forme d'un disque ou d'un ellipsoïde aplati. Ces quatre noyaux d'hydrogène et les deux électrons *intranucléaires* se trouveraient ainsi en équilibre *statique* et la neutralité serait assurée par l'adjonction de deux électrons extranucléaires.

Pour Bohr, les particules α sont formées par deux charges élémentaires positives qui *pèsent comme quatre noyaux d'hydrogène*, et sont unies entre elles on ne sait comment. Autour de ce noyau *statique*, gravitent deux électrons qui sont si solidaires l'un de l'autre qu'ils apparaissent ou disparaissent toujours ensemble.

A ces deux structures, comportant deux électrons extranucléaires, on peut faire l'objection suivante : Bien que Bauer parle constamment de l'ion He^+ , ion d'hélium monovalent (p. 16, p. 32, etc.), on ne l'a jamais directement observé. Il est, au contraire, certain que les rayons α neutralisent en une seule fois leur charge positive et que, par l'ionisation de l'hélium et la méthode de sélection par les rayons positifs, on n'obtient jamais d'ions d'hélium n'ayant qu'une seule charge.

Ces difficultés disparaissent si l'on adopte mon opinion suivant laquelle l'atome ou le noyau d'hélium, — qui ne sont pour moi qu'une seule et même chose — se compose de quatre atomes d'hydrogène (H^+) groupés électrostatiquement autour d'un électron, sous forme de tétraèdre. La neutralisation de ce noyau ou de cet atome d'hélium et sa transformation en molécule monoatomique d'hélium est assurée par la fixation d'un seul électron extra-atomique ou extranucléaire, les deux termes étant pour moi synonymes.

Il est donc nécessaire de bien noter que la structure du noyau atomique, d'après Bohr, est absolument différente de celle indiquée par Rutherford. Autant qu'on peut le comprendre, puisque nulle part la doctrine n'est exposée objectivement, le noyau de l'atome de Bohr ne contiendrait pas d'électrons intranucléaires. Il serait simplement formé par des charges élémentaires positives, agglomérées.... probablement par la *répulsion* électrostatique.

Dans les deux cas, la base de la théorie est un véritable escamotage. Rutherford, plus concret, escamote les électrons intranucléaires. Bohr, plus abstrait, escamote.. la difficulté en affirmant simplement que la somme de quatre charges élémentaires est égale à deux charges élémentaires. On peut aller loin avec de semblables postulats.

En un mot, pour quiconque ne se contente pas d'affirmations gratuites, les deux modèles de noyau de Rutherford et de Bohr ne peuvent être adoptés sans réserve. Rutherford qui cherche à donner à son noyau une structure concrète et solide est gêné par la différence d'environ 50 pour 100 entre le nombre atomique (nombre d'électrons) et le poids atomique (nombre d'unités positives). Plutôt que d'admettre avec moi une charge de

l'électron de valeur numérique double de celle de l'ion H^+ , il enferme au secret dans le noyau les électrons récalcitrants et on n'en entend plus parler.

Néanmoins, nous devons reconnaître que le noyau de Rutherford a des analogies assez grandes avec notre modèle, bien antérieur à celui de Rutherford, en ce qu'il est formé par une agglomération d'unités positives, identifiables à l'atome d'hydrogène, et d'électrons négatifs qui neutralisent *incomplètement* la charge positive globale. Cet agrégat a forcément une forme. Rutherford ne s'en préoccupe pas : je cherche à l'établir. Est-ce une infériorité ?

Pour Bohr, qui plane au-dessus des contingences concrètes, le noyau atomique est une abstraction, composée d'autres abstractions, les charges élémentaires. Ces charges ont cette particularité de n'avoir aucun support ; ou si ces supports existent et sont identifiables avec le noyau de l'hydrogène, ils présentent la singularité inattendue de donner deux comme somme lorsqu'on les groupe au nombre de quatre. Nous avouons humblement ne pas comprendre.

Le nombre atomique.

Il est intéressant de voir comment on a été conduit, pour étayer une théorie physique insuffisamment assise, à abandonner la notion si nette et si concrète des poids atomiques dont la détermination exacte a absorbé l'activité des savants les plus avertis depuis Stas et Dumas jusqu'à Guye et Richards, pour lui substituer la notion abstraite des nombres atomiques.

Le nombre atomique, ou d'une manière plus claire, le rang qu'occupe un corps dans la classification de Mendéléeff, est devenu le thème de toutes les variations brillantes de formules avec lesquelles on déforme la notion objective de l'atome. Primitivement, ainsi que nous l'avons démontré dans le premier volume (page 81) de cet ouvrage, Geiger et Barkla ont déterminé la charge des masses négatives de l'atome et l'ont représenté par la formule $\frac{1}{2}AE$, dans laquelle A représente le poids atomique et E la charge de l'électron négatif.

Nous rappellerons que, par des voies absolument différentes et antérieurement aux expériences de Geiger et Barkla, nous avons obtenu un résultat voisin, concordant avec les faits d'une manière satisfaisante.

Malheureusement, si l'on veut extrapoler cette formule jusqu'à l'hydrogène, on arrive à un résultat incompatible avec les dogmes de la neutralité de l'atome et de l'égalité en valeur absolue de l'unité d'électricité positive et de l'unité de l'électricité négative.

Au lieu de se demander si, comme nous l'avons longuement développé par ailleurs (vol. 1, pages 76 et suiv.), ces deux dogmes qui se sont installés on ne sait pourquoi ni comment dans la science, sont bien d'accord avec les faits, on a préféré sacrifier les poids atomiques — et le bon sens — sur l'autel de la théorie nouvelle.

Moseley, dans de très intéressantes expériences, a montré que tous les corps simples ont essentiellement le même spectre de rayons X, mais que la fréquence des diverses lignes qui le composent augmente avec le nombre atomique. D'expériences précises, il a même dégagé la loi empirique suivant laquelle, si l'on considère une raie appartenant à un groupe déterminé, la racine carrée de la fréquence des vibrations est proportionnelle au nombre atomique. Il semble qu'il y aurait eu intérêt à chercher un compromis entre la loi empirique de Moseley et celle de Geiger et Barkla, ainsi qu'une explication à leurs légères divergences. Mais les dogmes étaient en danger ; les poids atomiques furent jetés aux gémonies et la notion de nombre atomique surgit ainsi brusquement et devint aussitôt intangible, grâce à la rigueur que l'esprit géométrique apporte immédiatement à ses conceptions.

Il n'est pourtant pas défendu, lorsqu'on se trouve en présence d'une abstraction, de rechercher la notion concrète dont elle procède.

Le nombre atomique, avons-nous dit, correspond au rang qu'occupe un corps simple dans la classification de Mendéléeff. Or, nous avons vu (tome I, page 148), que celle-ci correspond à une table à double entrée dans laquelle les éléments sont placés, dans le sens horizontal, d'après les chiffres croissants de leur poids atomique et, dans le sens vertical, suivant leur valence et l'ensemble de leurs propriétés chimiques.

La base même de la classification de Mendéléef et, par cela même, la *notion concrète dont procède le nombre atomique, est donc le poids atomique* et l'on comprend difficilement pourquoi on doit dorénavant dénier toute valeur à cette dernière notion pour l'attribuer uniquement au nombre atomique, et cela uniquement parce que, de cette manière, les résultats « collent » mieux avec les prévisions de la théorie à la mode.

Loin de nous l'idée de médire de la belle découverte de Mendéléeff, mais une classification naturelle peut présenter le plus haut intérêt sans comporter la rigueur absolue que l'on demande à un postulat mathématique. On peut lui reprocher de placer le cuivre entre le potassium et le rubidium dans la famille des métaux alcalins, alors que le manganèse, par un juste retour des choses, s'étonne de voisiner avec le chlore et le brome dans la famille des halogènes ; mais admirer la puissance du nombre atomique qui fait disparaître les irrégularités de la classification en supprimant le chevauchement entre le potassium et l'argon, entre le tellure et l'iode, ne peut que faire sourire. Comme cette rectification résulte de la définition même du nombre atomique, cette manière de supprimer les difficultés se nomme, je crois, en logique, pétition de principe et en rhétorique, tautologie.

Quant à la coïncidence de la loi de Moseley avec le nombre atomique, elle peut s'expliquer d'une manière concrète. Nous avons insisté, dans le premier volume (*l'Atome*, page 219), sur l'existence nécessaire d'un gaz rare, de poids atomique 36, qui a été découvert postérieurement à notre prévision et est considéré comme un isotope de l'argon. Si l'on admet avec nous que l'argon, de poids atomique 40, est une combinaison particulièrement solide de ce gaz X 36 avec l'hélium, le chevauchement de l'argon et du potassium disparaît. Il est également facile d'expliquer d'une manière objective le chevauchement de l'iode et du tellure.

La loi de Moseley est, du reste, très compatible avec notre modèle d'atome. Nous avons émis l'hypothèse que les unités positives s'attirent suivant une loi différente de leur répulsion électrostatique ; on conçoit donc que les électrons intraatomiques, dont les vibrations donnent les rayons X, sont soumis à

des oscillations d'autant plus limitées et de fréquence d'autant plus grande que le poids atomique est plus élevé.

Prenons toutefois la notion de nombre atomique telle qu'on nous la donne et examinons le parti qu'en tirent ses inventeurs. Il apparaît que, pour mettre d'accord la théorie avec les faits, il faut admettre la série de Mendéléeff comme complète, et il est désormais défendu aux chimistes, sous menace d'être livrés au saint-office des physiciens, de découvrir un élément nouveau que la classification ne prévoit pas.

Le cas est d'autant plus grave — et d'autant plus embarrassant — que justement, par son admirable méthode des rayons positifs, J.-J. Thomson en a découvert un : le gaz X3 que nous avons étudié dans le premier volume (page 232). Nous avons montré son importance, analogue à celle de l'hélium, dans la fragmentation des atomes, et rappelé que, prévu par Lecoq de Boisbaudran, il semble avoir été antérieurement décrit, en astronomie physique, sous le nom de *nebulium*. C'est en vain que l'on a voulu voir dans ce corps une molécule triatomique d'hydrogène. Quelle que soit la théorie de la valence, l'hydrogène reste le type de l'élément monovalent et la conception d'une molécule triatomique d'hydrogène ne peut être considérée par les chimistes que comme une absurdité sans valeur objective.

Voilà donc, de nouveau, la théorie en désaccord avec les calculs, car ceux-ci exigent, paraît-il, que, par rapport à l'hydrogène, l'hélium ait le numéro 2 (nous avons vu plus haut les contradictions qui en résultent dans la structure du noyau atomique).

Qu'à cela ne tienne, par un procédé qu'emploient les jurys de concours lorsqu'ils sont embarrassés, on classe X3 et l'hélium seconds *ex-æquo* et le tour est joué. Notons que nous ignorons complètement les propriétés chimiques du gaz X3, mais qu'on peut les préjuger par la classification périodique elle-même. Lecoq de Boisbaudran, dans sa classification qui prévoyait les gaz rares, avait indiqué la probabilité d'existence d'un corps simple de poids atomique 3 qu'il désignait sous le nom de corps β et plaçait en tête de la famille des halogènes. N'importe, pour satisfaire l'insatiable théorie, on décrète que X3 est un gaz rare isotope de l'hélium et on espère avoir, encore cette fois, échappé à la tyrannie des faits.

Mais la difficulté reparait bientôt. Je n'ai nullement l'intention de critiquer la notion d'isotopie dont, dès 1912 (*Électronique et Biologie*, p. 61) j'avais démontré la nécessité pour expliquer les décimales de certains poids atomiques et notamment du chlore ; mais, ou les mots n'ont pas de valeur, ou l'on est obligé d'admettre que deux corps isotopes n'en sont pas moins deux corps différents. Dans ces conditions, quel rang donner au corps qui suit l'hélium ? Aura-t-il la troisième ou la quatrième place ? Si nous poursuivons la comparaison ébauchée plus haut, il y a longtemps que la question a été tranchée en pédagogie. Dans une classe où deux élèves sont classés seconds ex-æquo, celui qui suit est le quatrième et non le troisième. En toute logique, les corps isotopes doivent compter chacun pour un élément, et comme Aston a décrit deux lithiums, deux bores, deux néons, trois magnésiums, deux siliciums, deux chlores, deux argons, deux potassiums, nous obtenons pour le cuivre un nombre atomique voisin de 39, alors que les théoriciens avaient dressé des arcs de triomphe à Chadwick, qui, par des expériences, certes très intéressantes qualitativement, mais dont il ne faut pas exagérer la rigueur, était parvenu au chiffre 29, lequel, d'après eux, coïncidait avec le nombre atomique prévu (Bauer, p. 8).

Il est assez difficile de se rendre compte objectivement de la structure du noyau des corps isotopes. Les auteurs gardent sur ce sujet une discrétion jalouse. On peut imaginer que, dans le modèle de Rutherford, l'isotopie apparait par suite de l'adjonction ou de la soustraction d'un nombre égal d'électrons et de noyaux d'hydrogène. Mais, dans le modèle de Bohr qui ne comporte pas d'électrons intranucléaires, on ne comprend pas comment le poids atomique varie, sans que le nombre des charges élémentaires positives du noyau soit modifié.

Mais n'insistons pas plus longtemps sur la fragilité de l'abstraction : nombre atomique. Elle ne présente d'intérêt que si elle correspond à quelque chose de concret, c'est-à-dire au nombre des électrons entrant dans l'architecture de l'atome, et alors nous pouvons demander s'il n'est pas à la fois plus élégant et plus simple d'admettre avec nous 1° que les propriétés gravifiques, sont l'expression du nombre d'unités de matière, celles-ci étant en même temps les unités d'électricité positive — ce nombre

correspondrait au poids atomique — 2° que les propriétés énergétiques sont fonction du nombre des électrons unités d'électricité négative. Ce nombre est exprimé par la formule
$$N = \frac{1}{2} A - \frac{1}{2} V,$$
 A étant le poids atomique et V, la valence maxima (l'Atome, p. 107); il correspond d'une manière satisfaisante aux résultats du calcul, car il se rapproche considérablement du nombre ordinal (l'Atome, tableau, p. 125 et 127), qui prend ainsi une valeur concrète.

Le système planétaire.

Il est de mode, actuellement dans la science, de mépriser tout ce qui est statique et d'exalter au contraire tout ce qui est dynamique. Nous trouvons le reflet de cette attitude dans l'opuscule de Bauer qui « ne peut se résoudre à suivre lord Kelvin, J.-J. Thomson dans leurs modèles statiques » (Bauer, p. 19).

Or, comme il en arrive souvent, l'opposition est dans les mots bien plus que dans les choses. Dans le modèle d'atome que nous préconisons depuis dix ans, il y a un élément statique : l'équilibre entre les divers constituants de l'atome, et un élément dynamique : les oscillations des électrons intra et extraatomiques autour de positions fixes déterminées par cet équilibre.

De même dans les modèles de Bohr et de Rutherford, il existe forcément un élément statique : la structure du noyau positif, ainsi que nous venons de le voir, et un élément dynamique : la gravitation des électrons autour de ce noyau.

Dans les deux cas, les électrons sont en mouvement et nous ne voyons pas que l'on puisse opposer les deux conceptions l'une à l'autre et que l'atome, système planétaire, soit plus dynamique que l'atome, agglomération de particules vibrantes.

En tout cas, quel que soit le point de départ, puisqu'il s'agit d'un système évidemment stable, l'atome chimique, la première question qui doit se poser est celle des conditions de son équilibre.

Ces conditions sont facilement accessibles dans notre conception, mais dans celle de l'atome, système planétaire, elles demandent des explications plus détaillées.

En effet, dans un système planétaire, la stabilité est due à l'équilibre entre deux forces de nature purement mécanique : la force centripète, due à l'attraction par gravité, et la force centrifuge.

Dans le système atomique, une différence très importante apparaît ; c'est l'intervention des forces électriques. Le noyau positif exerce évidemment sur les électrons une force attractive d'origine électrostatique. Cette force est d'autant plus grande que la densité électrique du noyau et des électrons, est, dans l'espèce, considérable. Par quoi cette force est-elle équilibrée ? Par une force centrifuge d'origine mécanique, liée à la masse même de l'électron. Or, nous connaissons la petitesse de cette masse et sa nature purement électromagnétique. D'autre part, comme nous l'avons exposé ailleurs, c'est seulement par une extrapolation des plus risquées que l'on peut attribuer une origine électromagnétique à l'inertie des masses positives. Il est donc hasardeux de parler de la force centrifuge des électrons sans savoir si les lois habituelles de la gravité leur sont applicables : la question vaudrait au moins la peine d'être posée au lieu d'être traitée par préterition (Bauer, p. 30).

Mais un autre problème se pose immédiatement. Un tel système n'est stable que s'il est complètement isolé. S'il irradie de l'énergie, c'est « forcément aux dépens de l'énergie mécanique de l'électron qui doit se ralentir peu à peu et finalement tomber inerte sur le centre positif » (Bauer, p. 5). L'objection sembla assez forte pour faire abandonner pendant un certain temps le modèle planétaire de l'atome. Mais Bohr le rajeunit en y introduisant une hypothèse supplémentaire suivant laquelle « les trajectoires elliptiques des électrons autour du noyau sont parcourues sans rayonnement ». Les orbites ainsi décrites sont dites *stationnaires*.

On est ainsi amené à admettre que, contrairement à ce que l'on croyait jusqu'ici, un corps électrisé peut se déplacer en décrivant une orbite fermée sans pour cela irradier d'énergie. La théorie des quanta vient à point pour donner une explication (?) de cette contradiction.

Nous ne voulons pas développer ici l'origine de cette théorie, ni les déductions très intéressantes qui en découlent. Nous nous

proposons d'y revenir ailleurs. Qu'il nous suffise de dire que, d'après la loi de Planck, généralisée par Einstein, un électron ne peut rayonner qu'une quantité d'énergie minima déterminée par la formule

$$w = h\nu$$

dans laquelle w est l'énergie de l'électron, ν , la fréquence de la vibration émise et h , une constante universelle correspondant à $6,55 \cdot 10^{-27}$ erg \times seconde.

Le quantum d'énergie, c'est-à-dire la plus petite quantité d'énergie rayonnante que puisse émettre un électron dans des conditions déterminées est donc ce produit $h\nu$. C'est cette quantité abstraite que l'on a voulu concrétiser en faisant de la constante h un grain d'énergie, un atome d'action (Bauer, p. 24).

Cet abus de mots nous amène à protester encore ici contre la confusion, qui s'introduit progressivement dans les sciences physiques, entre les notions concrètes et les notions abstraites.

Par définition, l'abstraction est une opération intellectuelle par laquelle on ne considère qu'une seule des propriétés d'un objet, en laissant momentanément de côté toutes les autres. Plus on renouvelle de fois cette opération, plus on s'éloigne de l'objet avec lequel on perd progressivement contact; on aboutit ainsi rapidement à l'erreur fondamentale qui consiste à attribuer à une abstraction une valeur objective.

Ainsi c'est un non-sens que de dire que la matière est faite d'électricité. L'électricité est une abstraction à laquelle la science est parvenue par l'étude des *phénomènes électriques*. Cette étude consiste à dégager les caractères différentiels et les rapports entre les *corps électrisés* et ceux qui ne le sont pas, entre ceux qui sont électrisés d'une manière et ceux qui sont électrisés d'une autre. Le progrès de ces études a permis de remonter aux *unités concrètes* dont l'assemblage en quantités différentes dans les fragments de matière considérés, aboutit à la production des phénomènes électriques. Les corpuscules auxquels on a donné le nom d'électrons possèdent, dans l'ensemble de leurs propriétés, celles que nous attribuons par abstraction à l'électricité négative, mais elles semblent être en même temps le point de départ des phénomènes magnétiques et lumineux.

D'autre part l'ion H^+ , connu et étudié en raison de ses *propriétés chimiques*, semble être le support matériel de ce que nous nommons l'électricité positive. Il paraît être aussi le point de départ principal — sinon unique — des phénomènes gravifiques.

Ces deux unités irréductibles sont des choses concrètes. Elles ne sont pas plus de l'électricité que l'une est du magnétisme ou de la lumière et l'autre de la pesanteur, et de ce qu'elles s'opposent en se neutralisant dans les phénomènes électriques, cela ne prouve pas du tout, *au point de vue concret*, qu'elles sont *identiques et de signe contraire*, ce qui ne veut rien dire. Cela signifie simplement que les phénomènes électriques, magnétiques, lumineux, gravifiques, sont des manifestations d'objets concrets discontinus, constituants généraux de la matière : l'électron et l'ion H^+ .

Si nous nous élevons encore dans l'abstraction, nous trouvons la notion d'énergie. Il est difficile de définir l'énergie (qui étymologiquement signifie la force en action) autrement que par la capacité de travail ; c'est une définition qui entraîne fatalement la transformation en travail mécanique. On aboutit ainsi à une évaluation *quantitative* qui fait un peu trop perdre de vue la valeur *qualitative* de l'énergie et il nous a semblé que, dans les discussions actuelles, cette distinction nécessaire n'était pas toujours suffisamment effectuée.

Quoi qu'il en soit, dans le cas qui nous occupe, il ne s'agit pas d'énergie en général, mais d'*énergie rayonnante*.

L'énergie rayonnante est celle qui semble avoir pour substratum les vibrations électro-magnétiques de l'éther. Parmi ces vibrations, les mieux étudiées sont celles dont la fréquence correspond au spectre visible et que notre sens de la vue traduit en sensations lumineuses. Comme la gamme est maintenant complète depuis les immenses longueurs d'onde utilisées dans la télégraphie sans fil, jusqu'aux énormes fréquences des rayons X, nous préférons de beaucoup généraliser avec Jean Perrin le mot lumière à l'ensemble de ces phénomènes qu'employer le vocable : énergie rayonnante, qui prête à l'équivoque. Dans ces conditions, à la règle de Planck correspond la transformation de l'énergie mécanique en lumière. La constance de la valeur h , qui exprime le rapport entre l'énergie w nécessaire à un électron pour déter-

miner une radiation électro-magnétique de fréquence ν et cette fréquence elle-même est certainement du plus haut intérêt; mais elle ne signifie nullement que l'énergie ait une *structure*, que cette structure soit *discontinue*, ni que la valeur $h\nu$ représente un grain ou un atome d'énergie ou de lumière. Toutes ces expressions à allure romantique ne sont que mauvaise littérature et servent à embrouiller des questions déjà assez ardues par elles-mêmes.

Mais quittons ce point de vue général pour revenir au cas particulier c'est-à-dire le rapport à établir entre la loi de Planck et les trajectoires stationnaires des électrons.

Laissons Bauer définir « les conditions de ces trajectoires stationnaires dans le cas où un mobile (l'électron) gravite en décrivant une trajectoire circulaire de rayon α autour d'un centre attractif (le noyau). Dans ce cas, l'action, mise en jeu par l'électron pendant qu'il décrit un cercle complet, est égale au produit de la quantité de mouvement, qui reste constante par la valeur du cercle $2\pi\alpha$. C'est ce produit qui est égal à un multiple de h :

$$mv \times 2\pi\alpha = nh.$$

« Nous utiliserons tout à l'heure cette équation qu'il faut *admettre comme point de départ quoique nous ne puissions actuellement la rattacher à rien*. On peut dire, sans crainte, qu'à l'heure actuelle, personne ne saisit le sens profond des lois de quanta. »

Nous nous ferions un scrupule d'ajouter un commentaire quelconque qui risquerait d'affaiblir la solidité d'une pareille base.

Il est vrai que l'auteur ajoute : « Tout ce que l'on sait, c'est que leurs conséquences sont d'accord avec l'expérience dans tous les cas où la théorie a pu être développée jusqu'au bout. »

Nous espérons donc qu'un grand nombre d'expériences, se rapportant aux atomes les plus divers, viendront bientôt vérifier ces données théoriques. Malheureusement, quelques pages plus loin, notre déception n'en est que plus grande. Nous voici encore obligés de citer textuellement pour ne pas être accusés de partialité (Bauer, p. 28) :

« 2° Aux lois mécaniques se superpose *purement et simplement* la condition des trajectoires stationnaires. Nous sommes

obligés de prendre simultanément pour base de la théorie les hypothèses des quanta et les principes de la mécanique *qui semblent se contredire au premier abord*. Il est probable que cette contradiction n'existe pas. Les idées nouvelles ne s'opposent nettement aux conceptions classiques que *sur un point : la théorie du rayonnement, de l'émission et de l'absorption de la lumière*.

« 3° L'électron possède dans l'atome les mêmes propriétés qu'à l'état libre, même charge électrique ce qui est évident, même masse, ce qui peut sembler plus étrange, mais nous est imposé par les faits.

« A partir de ces hypothèses, le calcul ne peut se faire jusqu'au bout que dans un cas très simple, celui d'un noyau de charge $N_a e$ autour duquel gravite un seul électron de charge $-e$. C'est le cas de l'atome d'hydrogène, dont le noyau est 1847 fois plus lourd que l'électron, mais porte même charge e ($N_a = 1$), ou encore de l'ion He^+ (noyau He^{++} autour duquel gravite un électron, $N_a = 2$) ».

Dire que de telles prémisses commandent une foi aveugle dans les conclusions, serait d'une ironie vraiment trop facile. Retenons toutefois les *deux seuls cas* où le calcul peut se développer « jusqu'au bout ».

Dans le cas de l'hydrogène, un seul électron gravite autour du noyau et l'on peut retrouver la loi empirique de Balmer. Il nous est loisible de faire remarquer que ce calcul peut aussi bien s'appliquer à la vérification de notre modèle d'atome dans lequel l'ion H^- possède absolument la même structure.

Le cas de l'ion He^+ est un peu plus épineux. Il est, paraît-il, possible de calculer la composition du spectre de ce corps. Il n'y a qu'un malheur, c'est *qu'il semble ne pas exister*. Les expériences très précises de Rutherford (Lepape, p. 42) ont établi qu'il ne se produit jamais d'atomes radiants d'hélium portant une seule charge. Nous verrons plus loin le parti que l'on peut tirer *de ce fait* en faveur de notre modèle atomique.

Reste donc le seul cas de l'hydrogène. Avec lui, nous allons pouvoir, espérons-nous, suivre de près le phénomène de la production d'une vibration lumineuse et pénétrer enfin la signification de cette structure si laborieusement échafaudée. Citons de nouveau ; la chose en vaut la peine (Bauer, p. 32).

« En somme, voici quelle image nous pouvons nous faire de l'émission d'une raie d'hydrogène.

« L'électron d'un atome, par suite du choc d'un électron errant (!), ou bien d'un autre atome ou encore par absorption de rayonnement, prend une énergie suffisante pour s'écarter du noyau et graviter à une distance $a = \frac{n'^2 h^2}{4\pi^2 m e^2}$. Son mouvement est alors stationnaire. Mais, brusquement (!), sous une influence encore inconnue mais très faible probablement, il retombe sur la trajectoire $n = 2$ qui présente une stabilité particulière (!?). Cette chute est accompagnée d'un *rayonnement absolument monochromatique* (en italique dans le texte) dont la fréquence est entièrement déterminée par la différence W des énergies entre l'état initial et l'état final.....

« Nous connaissons les orbites de départ et d'arrivée de l'électron. Quels sont ses états intermédiaires ? Par quel mécanisme précis se produit l'émission d'une raie ? Nous n'en savons rien (!!!).

« Nous nous trouvons devant l'atome comme des enfants devant un distributeur automatique dont ils ignorent le mécanisme. Nous savons qu'en y mettant quelques sous (une certaine énergie W) nous obtiendrons une friandise équivalente (une raie spectrale $\nu = \frac{W}{h}$); mais c'est tout. »

Vraiment ceux qui ne se trouvent pas satisfaits de tels arguments et de telles explications sont bien difficiles. Que leur faut-il pour qu'ils comprennent enfin pourquoi leur fille est muette ?

Mais ne demandons pas trop aux mathématiques et n'oublions pas que leur rayon d'action est limité et n'excède guère celui de l'atome d'hydrogène.

« (Bauer, p. 34) Pour les autres spectres, la théorie est plus difficile. Les mêmes principes sont applicables; mais les difficultés de calcul sont énormes. Dès qu'il y a plus d'un électron, on se trouve devant le problème des trois corps qui, depuis deux siècles, fait le désespoir des mathématiciens. »

Evidemment cela doit être bien gênant lorsqu'il s'agit d'atomes à nombre atomique élevé et montre avec quelle prudence, on doit introduire les mathématiques dans la science des molécules où les facteurs sont encore plus nombreux.

On pourrait croire que, dans ces conditions, les théoriciens de l'atome planétaire auraient arrêté là leurs hypothèses. Mais il n'en est rien, et, sur la base fragile de la théorie surannée et erronée d'Abegg, concernant la valence (v. plus loin), ils se sont appliqués à construire toute une figure compliquée de l'atome.

On a donc décidé que les électrons se répartissaient suivant des couches se recouvrant comme des pelures d'oignon !! (Bauer, p. 15). La première se compose de 2 électrons ; la deuxième de 8, la troisième de 18, la quatrième de 32 (Bauer, p. 47). Pour expliquer ces pelures, dont la première est composée de deux points (!), on s'appuie sur des faits chimiques bien établis. Ainsi le cuivre, corps bivalent, est un métal alcalin, intermédiaire entre le potassium et le rubidium ; le manganèse est un halogène dont la place est assignée entre le chlore et le brome ; etc. Quel chimiste averti voudra suivre les physiciens dans de pareilles fantaisies ? Que dire des hypothèses qui y conduisent ?

Et ce n'est pas tout, malgré la meilleure volonté des expérimentateurs, les résultats obtenus n'ont pas concordé avec les prévisions et à cette image déjà compliquée il a fallu apporter de nouvelles complications en admettant l'existence de *niveaux différents* dans les couches (Bauer, p. 41). Qu'est-ce qu'un niveau dans une couche composée de quelques points ? Nous avouons ne pas très bien nous représenter objectivement cette conception et, dans les poids, — pardon — dans les nombres atomiques élevés, le système ressemble plutôt à une nébuleuse — dans tous les sens du mot — qu'à un système solaire.

Pour arriver à se faire une idée concrète de l'atome suivant le modèle de Bohr, il est nécessaire de se représenter les différents plans dans lesquels évoluent les électrons. Comment ces plans se coupent-ils les uns les autres ? Par quel prodige d'ordre préétabli, sont-ils répartis d'une manière identique de manière à assurer l'identité évidente des atomes de chaque espèce.

La théorie — et la pratique — sont muettes sur ce point important. Mais cela n'est pas pour arrêter les calculateurs.

« (Bauer, p. 39) Debye a tenté une théorie plus complète. Mais pour pousser les calculs jusqu'au bout, il a admis, —

comme Bohr l'avait fait avant lui — que les électrons se disposent, non pas en couches sphériques mais en anneaux plats.

« La formule qu'il a obtenue est plus générale que celle de Moseley. Elle rend bien compte des résultats expérimentaux et permet de calculer le nombre des électrons qui occupent les anneaux successifs $n = 1$, et $n = 2$. Ces nombres ne sont probablement pas exacts, car les atomes sont loin d'être plats. »

Et, malgré l'erreur évidente du point de départ, les déductions sont d'accord avec l'expérience. Voilà de quoi nous rendre circonspects à l'avenir et nous mettre en garde contre les coïncidences numériques entre l'expérience et la théorie.

Nous dépasserions les limites que nous voulons donner à cette discussion, si nous voulions indiquer toutes les invraisemblances chimiques auxquelles entraîne l'hypothèse du système planétaire. Mais nous nous contenterons de mettre à l'épreuve sa force explicative dans deux problèmes ; l'un, cher aux physiciens : l'émission de la lumière ; l'autre, cher aux chimistes : la formation des molécules.

Avec des hypothèses subintrantes, on nous a expliqué comment, malgré sa structure, l'atome ne rayonne pas. Mais maintenant qu'il faut le faire rayonner, la solution n'est guère meilleure.

Nous avons vu que l'émission de la lumière a son origine dans un voyage aller et retour d'un électron d'une orbite à une autre. A l'aller, donne-t-il naissance à une émission d'énergie ? Les idées ne sont pas bien claires à ce sujet : il semble que l'énergie extérieure apportée à l'atome s'épuise dans un travail mécanique consistant à transporter l'électron d'une orbite à une autre.

Au retour — sous une influence inconnue, ne l'oublions pas — la chute d'énergie s'accompagne d'un rayonnement monochromatique. Le phénomène est peut-être correct au point de vue énergétique ; mais nous n'avons pas compris comment ce retour de l'électron à son orbite stationnaire peut donner naissance à un mouvement vibratoire de fréquence déterminée. Nous voyons bien là l'origine d'une pulsation unique de durée très courte ; mais nous ne comprenons pas — et on oublie de nous expliquer — comment ces pulsations se coordonnent et

s'additionnent de manière à produire — sans interférences qui troubleraient les calculs — un rayonnement *continu* d'une durée et d'une fréquence déterminées.

La représentation concrète du rayonnement, si simple à concevoir si l'on admet que les électrons oscillent autour de positions fixes, ainsi que je le soutiens depuis plus de dix ans, devient, à mon humble avis, impossible avec le modèle planétaire de l'atome. On en arrive à supposer (Bauer, p. 46) que « les électrons peuvent voyager avec quelque liberté de la dernière à l'avant-dernière couche et dans chaque couche d'un niveau à un autre. »

Nous en revenons à l'oscillation ; mais si cette liberté est si grande les atomes devraient être toujours lumineux et où prendraient-ils alors l'énergie nécessaire au rayonnement ?

Plus importante pour les chimistes est la structure des molécules. En effet, si la physique *moderne* se préoccupe surtout de l'atome, l'objet de la chimie est surtout l'étude des molécules.

Or, il est difficile d'obtenir une conception exacte de l'idée que se font de la molécule les physiciens *modernes*. Ils semblent employer indifféremment les mots atomes et molécules sans voir à quel point une pareille confusion fait hérisser les cheveux des chimistes. Par exemple, lorsqu'ils parlent des ions gazeux, ils les décrivent comme le résultat, non de la *rupture d'une molécule*, mais comme un *phénomène atomique*, alors que tout le monde est d'accord pour voir des fragments de molécules dans les ions électrolytiques des solutions.

De même, dans les intéressantes conclusions de Bragg, on lit (Lepape, p. 88) : « aux nœuds du réseau cristallin se trouvent des ions et non des molécules neutres. » Or une molécule est un agrégat électriquement neutre, par définition, puisque, lorsqu'un atome isolé ou un agrégat d'atomes possèdent une charge électrique, ils constituent, par définition, des ions. Dans le cas de Bragg, l'intérêt n'est pas de savoir si, dans les cristaux, on trouve des molécules neutres, mais de savoir si, dans les molécules qui constituent les cristaux, les atomes se trouvent à l'état d'ions ou d'atomes neutres. Nous reviendrons plus loin sur cette distinction qu'il faut établir dès le début.

Ceci dit, comme, à part les gaz rares et les vapeurs de quelques métaux de la famille du zinc, les molécules des corps simples sont polyatomiques, il s'agit, pour une théorie vraisemblable de l'atome, de donner l'explication de cette affinité que l'on constate entre deux atomes de même espèce.

Nous avons insisté ailleurs (l'Atome, p. 86 et suiv.) sur l'impossibilité de construire une molécule stable sans le concours des électrons interatomiques, hypothèse qui exclut d'une part la neutralité de l'atome, d'autre part, le modèle de l'atome système planétaire. Nous y renvoyons le lecteur. Bornons-nous à examiner les deux cas les plus simples, la molécule d'hydrogène et la molécule d'hélium.

La molécule d'hydrogène est H^2 . Les physiciens modernes n'ont pas encore, je crois, changé cela. Pourquoi H^2 et non H ? Si l'atome H est neutre et si son noyau atomique est satisfait de l'unique électron qui gravite autour de lui, quel besoin a-t-il de se compliquer à plaisir en s'unissant à un autre atome identique? Il semblerait en tout cas que cette conjonction devrait être l'exception et l'atome H isolé la règle. Or, l'existence de H neutre isolé n'a jamais pu être établie. On connaît H^2 , H^+ et H^- et, toutes les fois que l'on rompt la molécule d'hydrogène, les deux fragments sont des ions monovalents.

Néanmoins, Bohr a voulu représenter la molécule d'hydrogène. Il suppose que les électrons tournent dans un plan équatorial équidistant des deux noyaux, et cela nous rend rêveur.

Le modèle atomique de Bohr n'a qu'un argument sérieux en sa faveur : l'explication des raies du spectre de l'hydrogène. Telles sont, du reste, son origine et sa raison d'être. Dans ce modèle, il faut que l'électron unique décrive une orbite autour du noyau. Or, ce n'est pas le cas dans la molécule d'hydrogène, d'après Bohr lui-même. Ce n'est donc pas l'hydrogène moléculaire qui émet les séries de Balmer. Est-ce l'atome d'hydrogène isolé? Mais lorsqu'il est isolé, on ne le connaît que sous forme d'ion positif — qui n'a pas d'électron du tout — ou d'ion négatif — qui en a deux. La théorie de Bohr n'a pas de chance toutes les fois qu'elle prend contact avec la réalité.

Remarquons toutefois que le seul système réel, dont l'existence soit reconnue et qui puisse correspondre aux développe-

ments mathématiques de Bohr, est l'ion négatif d'hydrogène, tel que je le conçois, c'est-à-dire un atome (ou noyau) d'hydrogène auquel adhère ou autour duquel gravite un électron unique de charge électrique double de celle du noyau (ou atome) positif.

Mais peut-être la théorie de Bohr sera-t-elle plus heureuse dans la représentation de la molécule d'hélium ?

Rappelons que nous appelons molécule d'hélium la particule neutre composant le gaz hélium et formée d'une particule α et d'un électron extraatomique neutralisant la double charge positive que démontre l'observation directe (v. l'Atome, p. 90 et suiv.).

Dans la théorie de Bohr-Rutherford, la molécule d'hélium et l'atome d'hélium se confondent, avec cette différence que, pour Bohr, le noyau d'hélium se compose de deux charges positives élémentaires, et que, pour Rutherford, il est constitué par quatre charges positives correspondant à quatre noyaux d'hydrogène unis par deux électrons intranucléaires. Dans les deux cas, la particule α est un atome d'hélium réduit au noyau atomique et porteur de deux charges positives.

D'abord, d'après la théorie de la valence sur laquelle s'appuient ces auteurs, He^{++} devrait être un ion bivalent très avide de s'approprier un ou deux électrons appartenant à un autre atome : il aurait une activité chimique considérable. Or, pratiquement, cette activité chimique est nulle et l'ion He^{++} se contente de se transformer en atome ou molécule neutre d'hélium en captant deux électrons, avec cette particularité qu'elle les rencontre et se les incorpore toujours tous les deux en même temps. Première déception.

En second lieu, le modèle de Bohr permettrait de calculer la vitesse minima avec laquelle des électrons doivent frapper l'atome d'hélium pour en détacher — toujours ensemble — ses électrons extranucléaires. Or, Franck et Hertz ont mesuré, paraît-il, cette grandeur et ont trouvé qu'elle ne concordait pas avec les prévisions théoriques de Bohr. Inutile de dire que les opuscules de Bauer et de Lepape sont muets sur ces expériences qui ne confirment pas la théorie à la mode.

Mais le triomphe et la raison d'être de la théorie de Bohr consistent dans l'explication du rayonnement : elle n'a été conçue,

du reste, que pour cela. Donne-t-elle une explication de la raie jaune de l'hélium qui, pendant longtemps, a résumé toutes nos notions objectives sur ce corps ? Vous ne le voudriez pas ; il s'agit là, en effet, de l'atome neutre de l'hélium et, comme il y a trois constituants, le noyau et les deux électrons, nous nous trouvons en face du problème des trois corps, c'est-à-dire, d'une structure trop compliquée pour les développements mathématiques.

Mais il y a l'ion He^+ , constitué par un noyau et un électron. Laissons parler Bauer (p. 28) : « Dans l'hélium, se trouvent des séries analogues que l'on a longtemps attribuées à l'hydrogène, mais Bohr, pour des raisons théoriques que vous comprendrez tout à l'heure, n'a pas hésité à y reconnaître le rayonnement des ions d'hélium positifs monovalents He^+ ».

Après trois pages de calculs, on parvient à la formule 10 qui donne $\nu' = N_a^2 \nu_b \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right)$ et la formule 10 (Bauer, p. 32) s'applique à l'ion He^+ qui ne présente avec l'atome H qu'une différence, charge double du noyau

$$N_a = 2 \text{ d'où } \nu' = 4 \nu_b \left(\frac{1}{n^2} + \frac{1}{n'^2} \right).$$

« On comprend maintenant pourquoi les séries de Pickering et de Fowler doivent être attribuées à l'hélium. »

Il est vrai que, pour excuser leur bévue, Pickering et Fowler pourraient invoquer que personne n'a jamais pu constater l'existence d'ions d'hélium positifs monovalents et que, pour des raisons que nous avons développées ailleurs et que l'expérience continue à confirmer (Lepape, p. 42) personne ne la constatera jamais. Décidément, le modèle de Bohr joue de malheur.

Il serait facile d'ironiser sur l'impossibilité progressive du modèle de Bohr à expliquer la moindre molécule. Mais les expériences les plus récentes viennent lui porter le dernier coup.

Le modèle de Bohr est incompatible avec les recherches de W.-L. Bragg sur la diffraction des rayons X par les réseaux cristallins. Il en ressort en effet : 1° que les électrons ne tournent pas, mais oscillent autour de positions moyennes fixes ; 2° que, dans un cristal, c'est-à-dire en dehors de toute action perturbatrice,

les atomes se trouvent à l'état d'ions et non d'atomes neutres.

Ainsi se termine l'histoire de l'atome, système planétaire, que l'on peut résumer ainsi : une belle idée au début, quelques coïncidences numériques plus ou moins bien interprétées, un beau thème à développer soit par les mathématiciens qui y trouvent un excellent prétexte à équations, soit par les orateurs philosophes auxquels il inspire des périodes sonores et des réflexions profondes sur l'identité de l'infiniment petit et de l'infiniment grand ; et je ne parle pas des astronomes qui se félicitent, non sans surprise, de ce regain d'actualité ; puis c'est le dogme que l'on défend à l'aide d'hypothèses adventices de plus en plus artificielles et puérides ; et enfin c'est le tourbillon qui entraîne dans un mouvement effréné : atomes, molécules, astronomes, mathématiciens, physiciens. Le monde savant commence néanmoins à revenir de ce vertige. Le succès relatif du modèle de Lewis-Langmuir en est un symptôme.

Le modèle de Lewis-Langmuir.

Il est évident que cette impossibilité de représenter la molécule, même la plus simple, n'est pas de nature à entraîner la conviction des chimistes. Pour eux, en effet, l'unité pratiquement intéressante est plus encore la molécule que l'atome et ils ne voient pas sans défiance, je dirai même sans stupeur, les physiciens leur parler de l'atome avec tant d'assurance et ignorer complètement la molécule.

Cet état d'esprit leur a fait accueillir favorablement une hypothèse, vaguement esquissée par Lewis, et développée par Langmuir en 1919-1920. Bien qu'il s'agisse, soi-disant, d'un modèle d'atome, nous allons voir que sa réalisation objective est assez difficile : nous ne croyons même pas qu'elle ait jamais été tentée.

La partie négative de la théorie de Langmuir est dirigée contre le système planétaire qui forme la base même de la théorie de Bohr-Rutherford : aussi est-il difficile de comprendre comment on peut présenter le modèle de Lewis-Langmuir comme une modification du modèle de Rutherford-Bohr.

D'après Lewis-Langmuir, les électrons ne tournent pas autour

du noyau, mais oscillent ou tournent autour de positions fixes et symétriques par rapport au noyau.

Ces positions fixes se répartissent suivant les huit sommets d'un cube et les électrons ainsi disposés forment un *octet*. Cet octet est la disposition optima vers laquelle tendent les réactions chimiques.

A l'appui de son hypothèse, Langmuir invoque la théorie périmée de la valence, émise par Abegg et suivant laquelle les corps simples posséderaient des valences électro-positives et des valences électro-négatives dont le total serait toujours égal à huit.

Pour type parfait d'atome, il prend le néon, place auprès du noyau deux électrons, comme dans l'hélium, et répartit les huit autres suivant les sommets d'un cube. En enlevant un de ces électrons, le cube devient incomplet et l'on a l'atome de fluor. En ajoutant, au contraire, un électron, le cube reste tel que l'a déterminé Langmuir, mais il possède en outre un électron surnuméraire que l'on ne sait où placer et qui devient la caractéristique de l'atome de sodium.

Il est évident que ces deux atomes de fluor et de sodium souffrent profondément dans leur amour de la symétrie et ils ont tendance à se combiner afin « de reproduire la configuration électronique la plus stable, compatible avec leur nature c'est-à-dire celle du gaz rare le plus voisin (Lepape, p. 86) ». Ce serait là *l'origine de l'affinité chimique*. L'atome de fluor a donc une tendance à compléter le sommet tronqué de son cube par l'électron surnuméraire du sodium.

On pourrait déduire de ce qui précède que la combinaison des deux atomes, l'un exubérant, l'autre incomplet va donner naissance à deux atomes de ce néon qui représente l'idéal vers lequel ils tendent. Déception ! Ils n'obtiennent que du fluorure de sodium dont les analogies chimiques avec un gaz rare, isotope du néon, sont plutôt lointaines. Toutefois, bien que l'on n'aboutisse pas au résultat prévu, on a tout de même une molécule : c'est déjà un progrès sur le modèle de Rutherford-Bohr et les physiciens ont accoutumé les chimistes à se contenter de peu.

Et pourtant, nous avons rapporté l'exemple donné par

Langmuir lui-même. Qui ne voit l'impossibilité de sa généralisation? L'affinité du fluor pour l'argent n'est pas moindre que son affinité pour le sodium et ne peut être conditionnée de la même manière si l'on veut réaliser. Il reste bien peu de chose dans l'argumentation de Langmuir, en ce qui concerne la théorie des octets.

Il semble étonnant que personne n'ait relevé la contradiction la plus évidente de la théorie de Langmuir dans sa soi-disant représentation de la règle d'Abegg.

D'après Langmuir, la réalisation objective de la valence consiste en la tendance de chaque noyau positif à porter à huit ou à réduire à huit le nombre des électrons formant l'enveloppe la plus extérieure de l'atome.

Ne parlons pas de l'hydrogène, qui a pourtant bien son importance au point de vue chimique et auquel il n'a jamais été question, même dans l'explication la plus fantaisiste des faits chimiques, d'attribuer une valence électro-positive ou électro-négative égale à 7.

Mais, enfin, comment peut-on concilier la neutralité de l'atome avec une valence électro-négative du lithium égale à 7, si l'on admet que l'atome de lithium contient au total trois électrons?

Cela ne gêne pas beaucoup les théoriciens pour lesquels les faits n'ont de réalité qu'à condition de confirmer leurs vues a priori. Si l'on se rapporte à un tableau reproduit dans l'opuscule de Bauer (page 12) on apprend non sans stupéfaction que les hydrures des métaux alcalins sont inconnus, mais que, s'ils existaient, ils auraient évidemment pour formule MH^7 .

Or l'hydruire de lithium est bien connu et a été particulièrement bien étudié. La combinaison s'effectue avec incandescence et en dégageant 21 600 calories; le produit formé a pour formule LiH .

Les hydrures de sodium et de potassium ont été préparés par Moissan. Leur formule est NaH et KH . Les métaux alcalins ont donc une valence électro-négative égale à leur valence électro-positive. Ils sont toujours monovalents.

Nous pouvons dire la même chose des métaux alcalino terreux dont, contrairement au tableau précité, on connaît très bien les hydrures, CaH^2 , SrH^2 , BaH^2 . Ces corps sont toujours bivalents,

qu'ils s'unissent à des éléments électro-négatifs ou à des éléments électro-positifs.

Telles sont les privautés que prennent les physiciens avec les faits chimiques les mieux connus. On comprend que, dans ces conditions, la notion de valence s'estompe de plus en plus, malgré les immenses services qu'elle a rendus à la science. Rien ne nous tient plus à cœur que de la restaurer sur des bases solides et le principal avantage de notre hypothèse des électrons interatomiques est, à notre avis, d'en donner une explication objective.

Je ne pense pas que, malgré toutes les erreurs plus ou moins volontaires de ses partisans, malgré son succès dans le rapprochement du manganèse et du chlore, conformément à la table de Mendéléeff, succès très relatif pour les chimistes avertis, le cadavre de la règle d'Abegg soit galvanisé par l'hypothèse de Langmuir ; mais cette règle qui ne coïncide avec les faits qu'en les déformant, ne peut être d'aucun secours comme point de départ pour la création d'un modèle d'atome.

Le développement ou plutôt les difficultés de la théorie de Langmuir l'obligent à admettre deux types de valence absolument différents.

Dans le premier cas, l'union se fait par une cession d'électrons : un atome incomplet complète son enveloppe superficielle d'électrons en empruntant à un autre atome la quantité d'électrons propre à le satisfaire ; ce dernier cherche de son côté à ramener le nombre de ses électrons superficiels au nombre d'électrons superficiels du gaz rare le plus voisin.

Nous avons vu que le fluorure de sodium pouvait s'expliquer ainsi. On nous donne maintenant l'exemple du chlorure de potassium (toujours un halogène et un métal alcalin). Là, la vraisemblance est déjà moins grande ; car on a beau affirmer que la molécule de chlorure de potassium est formée de la juxtaposition de deux atomes analogues à l'argon (Lepape, page 88), on ne peut s'empêcher de se dire que le poids moléculaire de KCl est de 74,5, alors que le poids de deux atomes-molécules d'argon est de 80. On a beau mépriser les poids atomiques ; il est impossible de ne pas reconnaître que l'écart est un peu fort.

Mais si nous sortons de ces exemples choisis, qui ne sont, du

reste, que la reproduction sous une autre forme, de la classification de Mendéléeff, la difficulté devient plus grande encore. Prenons, au hasard, des sels bien cristallisés : du chlorure d'or, de l'azotate d'argent, du sulfate de fer, de zinc, de cuivre. On se demande en vain quels atomes de gaz rare ces corps, pourtant nettement définis, peuvent bien évoquer. Et il ne faut pas oublier que, d'après Langmuir, l'enveloppe extérieure du krypton comprend 18 électrons, celle du xénon également : la couche extérieure du niton se compose de 32 électrons. Doit-on prendre ces chiffres pour désigner les valences possibles des corps voisins ? Et alors que devient la théorie des octets ? Autant de demandes sans réponses. La conception de Langmuir, en ce qui concerne les valences ioniques, nous donne la sensation d'être absolument artificielle et sa généralisation nous semble impossible.

Non moins décevante est son explication de la structure des corps non électrolytes. Dans ce cas, la liaison des atomes serait due à des *couples d'électrons communs*, qui, entre parenthèse, ressemblent comme des frères aux électrons interatomiques que nous avons décrits dès 1911. Mais c'est la théorie même de Langmuir qui s'oppose au développement normal de cette notion. En effet, la chimie organique est entièrement construite à l'aide d'atomes de poids atomiques légers et la théorie des octets ne peut s'appliquer dans son intégralité première. Au lieu d'être distribués suivant les huit sommets d'un cube, les électrons qui, d'après Langmuir, forment ces octets spéciaux aux composés du carbone, sont groupés deux à deux aux quatre sommets d'un tétraèdre. On oublie, il est vrai, de nous dire comment l'auteur a été conduit à cette représentation.

Quant à la force qui unit les atomes entre eux, ce n'est plus, comme dans la liaison ionique, la force électrostatique. Pour ne pas nous exposer à dénaturer une idée qui nous semble particulièrement fragile, citons Lepape (p. 89) : « Lorsque deux atomes sont unis par un ou plusieurs groupes de deux électrons partagés et mis en commun, la valence qui intervient dans ce cas est la *covalence*. Ici, la force qui unit les atomes n'est plus l'attraction électrostatique de charges opposées ; les groupements atomiques formés par échange de covalences ne contiennent pas d'ions (ils ne sont pas ionisables) et ils représentent une

union beaucoup plus intime que celle qui règne dans les composés ionisables. A eux seuls, d'après Langmuir, conviennent les formules de structure employées en chimie organique. »

Qu'est-ce que cette force de covalence, opposée à la force électrostatique ? Elle doit être d'une valeur supérieure, puisqu'elle assure *une union plus intime* des atomes. Nous ne trouvons dans ce modèle de molécule que l'intervention de la *répulsion électrostatique* entre les deux électrons communs. C'est certainement insuffisant et Langmuir est complètement muet — et pour cause — sur ce point dont l'importance n'a pourtant pas pu lui échapper.

Quant à nous, nous ne voyons pas du tout pourquoi imaginer deux espèces de liaisons interatomiques et vouloir élever une barrière factice entre la chimie minérale et la chimie organique. Il existe des ions organiques : ions d'acides, ions de bases. L'ionisation est un accident dû à la fragilité de certaines liaisons interatomiques. Celles qui unissent les atomes légers dont l'histoire constitue la chimie organique, sont particulièrement solides, mais il n'y a aucune raison d'admettre qu'elles soient *de nature différente*. On ne doit oublier ni l'existence des ions gazeux ni la conductibilité que prennent, sous l'influence ionisante des rayons X, certains isolants organiques : paraffine, huile de vaseline (V. *Électronique et Biologie*, p. 81). On ne peut, d'autre part, établir aucune différence de principe entre les sels organiques et les combinaisons métalliques des alcools (éthylates de sodium, de baryum, etc.).

L'existence de deux modes d'union des atomes dans les molécules nous semble donc au moins inutile. A ce point de vue, comme aux autres, la théorie de Langmuir ne paraît pas constituer un réel progrès vers la vérité objective. Sa seule valeur provient de la comparaison avec les modèles de Rutherford-Bohr, absolument inadmissibles pour les chimistes.

Néanmoins ne soyons pas injustes. L'atome de Langmuir n'aurait pas eu la vogue qu'il faut lui reconnaître s'il n'avait eu à son actif quelques faits positifs.

Parlons d'abord des *isostères*. Tel est le nom qu'a donné Langmuir aux corps ayant la même configuration électronique. D'après lui, ces corps doivent avoir entre eux une grande analo-

gie et il cite, comme exemples, l'anhydride carbonique, CO^2 et le protoxyde d'azote Az^2O . En choisissant quelques propriétés physiques, on arrive, en effet, à des coïncidences numériques assez frappantes. On peut toutefois se demander s'il est nécessaire d'invoquer des chaînes d'octets pour expliquer ces coïncidences et si l'identité du poids moléculaire (44) de ces deux molécules gazeuses triatomiques, ne suffit pas à en donner la clef. Il est vrai que, lorsque les faits sont en désaccord avec la théorie, Langmuir se contente d'adapter cette dernière aux faits et ceci l'amène à donner de la molécule d'azote une représentation assez compliquée et assez illogique. Nous ne croyons pas au grand avenir scientifique des *isostères*.

De tout autre ordre est l'appui qu'est venu apporter aux idées de Langmuir les recherches de W.-L. Bragg sur la diffraction des rayons X par les réseaux cristallins. Voici la première de ses conclusions :

« Le modèle atomique le plus apte à rendre compte des résultats obtenus serait du type Langmuir, les électrons oscillant, suivant une direction radiale, autour de positions fixes. »

Que signifie cela, sinon la condamnation expérimentale du modèle de Rutherford-Bohr? D'après Bragg, les électrons ne tournent pas autour du noyau, mais se bornent à osciller c'est-à-dire à vibrer. La conclusion est donc, comme nous l'avons indiqué, purement négative et peut s'appliquer à tout modèle d'atome dans lequel les électrons, au lieu d'évoluer comme les planètes du système solaire, occupent une position fixe autour de laquelle ils peuvent osciller. On trouve là un argument puissant en faveur de la conception dite statique de l'atome et nous pouvons réclamer la conclusion de Bragg en faveur de nos modèles au moins autant que Langmuir pour le sien.

La deuxième conclusion de Bragg est la suivante : « Les nombres des électrons des atomes de Na et de Cl dans le cristal sont de 18 (Cl) et de 10 (Na), ce qui établit d'une manière nouvelle qu'aux nœuds du réseau cristallin se trouvent des ions et non des molécules neutres. »

Nous ne sommes pas certains que la théorie de la valence ionique de Langmuir soit antérieure aux premières recherches sur la diffraction des rayons X, et, dans ces conditions, on ne

saurait affirmer comme un succès la prévision de ce résultat. En revanche, nous pouvons réclamer les expériences de Bragg comme une vérification directe et, pour ainsi dire, inespérée de notre théorie de l'atome.

Il faut, en effet, s'expliquer d'une manière définitive sur la signification des mots : atome, molécule, ion, et rechercher ce qu'ils représentent objectivement.

L'atome est-il une abstraction ou une chose ? D'après la définition classique, c'est la plus petite quantité d'un élément pouvant entrer dans une combinaison. Cette définition implique son *existence réelle*, mais nullement sa neutralité électrique.

On nomme *molécule* d'un corps simple ou composé, la plus petite quantité de matière pouvant exister à l'état libre. Cette dernière condition rend nécessaire, par définition, sa neutralité électrique.

En effet, on nomme *ion* un fragment de molécule transportant avec lui une charge électrique négative ou positive. Il peut être mono atomique c'est-à-dire se composer d'un seul atome électrisé, mais ce n'est pas une nécessité.

Les expériences de Bragg sur le chlorure de sodium se rapportent à des ions mono-atomiques. Elles ne comportent qu'une seule interprétation. Dans un cristal où l'on peut considérer que l'état stable de la matière a atteint son maximum tant au point de vue moléculaire qu'au point de vue atomique, les atomes des corps simples possèdent une charge électrique.

Il est vraiment permis de se demander dans quelles conditions l'atome, entité réelle, est neutre, puisque, lorsqu'il se décèle à nous dans les ions électrolytiques et les ions gazeux, on constate qu'il est électriquement chargé et que la même constatation directe peut être faite lorsqu'on peut l'examiner au repos dans les cristaux.

Cette preuve expérimentale vient s'ajouter aux nombreux arguments que nous avons développés dans le chapitre v du premier volume de cet ouvrage. Ainsi le dogme de l'atome neutre qui ne repose sur aucun fait, mais semblait d'autant plus intangible comme postulat, s'écroule définitivement.

Quant à la molécule neutre, que veut-on dire en affirmant qu'aux nœuds du réseau cristallin, on trouve des ions et non des

molécules neutres? La molécule n'est pas, que je sache, une fusion d'atomes: elle est une juxtaposition d'atomes. La molécule de chlorure de sodium existe fort bien dans les cristaux; la meilleure preuve en est que, dans une solution concentrée, un petit nombre seulement de molécules est brisé en ions; mais la molécule neutre est formée par des atomes électrisés positivement unis entre eux par un ciment électronique: les électrons inter-atomiques. C'est la seule explication satisfaisante.

En somme, quelles sont les réponses apportées par les différents modèles aux questions concrètes intéressant la structure de l'atome, puisqu'on est maintenant unanime à adopter sur cette structure des vues qui paraissaient singulièrement révolutionnaires au moment où nous les avons publiées pour la première fois.

1° *Quel est le nombre d'unités positivement chargées?*

D'après Rutherford, ce nombre est égal au *poids atomique*.

D'après Bohr — et peut-être Langmuir quoique ce dernier ne soit pas très explicite à ce sujet — le *nombre atomique* représente le nombre des masses élémentaires positives constituant le noyau.

En tout cas, tout le monde est d'accord pour admettre que ce dernier est un agrégat, composé d'unités semblables, cimenté d'après Rutherford par des électrons intranucléaires, et dont, d'après Bohr, les raisons de la concentration en un très petit espace restent inconnues.

Or, bien avant Rutherford, en 1911 et plus explicitement en 1912-1913 (voir *Électronique et Biologie*) j'avais établi, sur des bases que je crois encore indiscutables et qui ont été plus longuement développées dans le chapitre IV du premier volume, que le nombre des unités de matière qui sont en même temps les unités d'électricité positive, est représenté par le poids atomique. Nous avons vu plus haut à propos du noyau, à quelles contradictions aboutit le modèle de Bohr en ce qui concerne le nombre des masses positives élémentaires.

2° *Quel est le nombre d'unités négativement chargées, c'est-à-dire d'électrons?*

D'après Rutherford, ce nombre est égal au *poids atomique*;

mais parmi ces électrons, les uns, en nombre égal au nombre atomique, évoluent autour du noyau et sont extranucléaires; ce sont eux qui donnent naissance à tous les phénomènes ayant permis le dénombrement des électrons dans l'atome; les autres, dont le nombre correspond à la différence entre le poids atomique et le nombre atomique sont intranucléaires et échappent complètement à toute exploration directe.

D'après Bohr et Langmuir, le nombre des électrons est égal au nombre atomique. Ils invoquent à l'appui de cette opinion les mesures directes de Geiger, Barkla, Chadwick, Bragg.

C'est au même résultat que nous avons conduit nos recherches entreprises dans un ordre d'idées tout à fait différent. Dans *Electronique et biologie* (chap. VIII), nous avons émis dès ce moment et nous avons longuement développé dans le chapitre V du premier volume, la seule hypothèse qui puisse concilier avec les faits les deux opinions opposées de Rutherford et de Bohr. Cette hypothèse consiste à attribuer à l'électron négatif une valeur électrique double de celle de l'unité d'électricité positive.

Il est évident que les chimistes ne peuvent abandonner la notion du poids atomique qui, qu'on le veuille ou non, domine toute la chimie. D'autre part, les méthodes de Geiger, Barkla, Chadwick, Bragg, semblent bien avoir pu permettre de déterminer avec une approximation suffisante le nombre des électrons contenus dans l'atome. Or, ce nombre est sensiblement la moitié du poids atomique. Si l'on déduit de cette moitié le nombre des électrons interatomiques correspondant à la valence (l'Atome, p. 107), l'accord avec l'expérience devient encore plus satisfaisant. Nous croyons donc avoir montré le premier la signification objective de ce nombre atomique qui ne serait autrement qu'une abstraction empirique.

Nous nous trouvons donc en présence de deux faits acquis :
1° Le nombre des unités positives est égal au poids atomique ;
2° Le nombre des unités négatives est voisin de la moitié du poids atomique. Pour que l'atome soit électriquement, sinon neutre, au moins presque neutre, il faut évidemment que la charge électrique de l'électron soit le double de celle de l'ion H^+ .

Les récentes expériences de Rutherford sur le bombardement du gaz hélium par les particules α du radium viennent renforcer

les arguments en faveur de notre thèse. En aucun cas (Lepape, p. 42), on n'obtient d'ions d'hélium porteurs d'une seule charge. Nous avons vu plus haut combien ce fait, très important au point de vue théorique, s'accordait peu avec les prévisions de Bohr. La seule explication rationnelle, que l'on puisse en donner, consiste à admettre qu'un seul électron suffit à neutraliser les deux charges positives de He^{++} , c'est-à-dire que la charge de l'électron négatif est le double de celle de l'unité d'électricité positive c'est-à-dire de l'ion H^+ .

D'autre part, aucun fait positif ne peut être invoqué contre cette hypothèse. C'est en vain que l'on invoque la mesure directe de Millikan. Il résulte de ses expériences parfaitement bien conduites et très précises, que la charge d'un *ion gazeux* négatif est égale et de sens contraire à celle d'un *ion gazeux* positif. Mais il n'y a nullement identité entre un ion gazeux négatif — sur la nature et la structure duquel l'accord est loin d'être fait — et un électron. L'expérience de Millikan mesure la *somme algébrique des charges de l'ion*. Il est évident que si la charge de l'unité positive est égale à la moitié de la charge de l'unité négative, c'est cette *demi-valeur* qui apparaîtra dans les ions à simple charge, que celle-ci soit positive ou négative.

L'expérience de Millikan est donc très intéressante en ce qu'elle limite les possibilités du rapport entre les valeurs numériques des charges des deux unités constituant la matière. D'après elle, ce rapport ne peut être que de 1 ou de $\frac{1}{2}$. Nous ne comprenons pas pourquoi on a considéré cette expérience comme établissant l'identité entre la charge de l'ion H^+ et celle de l'électron. Elle est, au contraire, parfaitement compatible avec notre hypothèse qui, elle, se trouve en bien meilleur accord avec les faits.

3° *Quels sont les rapports des diverses unités entre elles, c'est-à-dire quelle est la forme des atomes?*

Rutherford et Bohr ont admis que l'atome constitue un système planétaire présentant un noyau positif en équilibre avec des électrons gravitant autour de lui. Nous venons de voir les critiques que peut susciter cette conception; nous n'y reviendrons pas.

Lewis-Langmuir ont donné de l'atome une représentation théorique difficile à réaliser et dont le moindre défaut est de vouloir, contrairement à toute logique, unir les atomes par leurs sommets plutôt que par leurs faces.

Notre conception, antérieure à ces divers systèmes, se rapproche du noyau de Rutherford en ce qu'elle considère l'atome comme un agrégat d'atomes d'hydrogène et d'électrons. Ces derniers vibrent sur place conformément aux démonstrations directes de Bragg.

Nous ne voyons pas du tout en quoi les recherches nouvelles concernant les spectres d'éléments peuvent venir à l'encontre de nos modèles atomiques.

L'oscillation des électrons autour d'une situation fixe, oscillation que l'on peut considérer comme linéaire, circulaire ou elliptique, explique, au moins aussi bien que le système planétaire, les vibrations de l'éther qui se traduisent en phénomènes lumineux.

Les électrons interatomiques, extraatomiques et ceux de la région superficielle de l'atome donnent naissance aux plus grandes longueurs d'onde (spectre infra-rouge et spectre visible).

Mais si l'on pénètre dans la profondeur de l'atome, la résonance électronique n'est mise en action que par des vibrations de fréquence de plus en plus élevée et l'on entre dans la région des rayons X.

La fixité relative des électrons interatomiques empêche la production d'harmoniques, ce qui explique la simplicité du spectre. D'autre part, la compression au centre de l'atome, due à l'attraction électrostatique des unités positives et négatives et à l'attraction des masses positives entre elles est d'autant plus marquée que l'atome est d'un poids atomique plus élevé (l'Atome, p. 112 et suiv.) et que la région d'où s'échappe la radiation est plus profondément située. Ainsi s'explique objectivement la loi empirique de Moseley, c'est-à-dire le déplacement des rayons X vers des fréquences plus élevées, en rapport avec la grandeur du poids atomique.

En ce qui concerne la forme géométrique des atomes que l'on doit obligatoirement chercher à se représenter dans l'espace à trois dimensions, les essais de Rutherford-Bohr et de Langmuir n'ont nullement modifié notre confiance dans nos modèles et leur

groupement morphologique en familles naturelles et nous avons été étonnés des critiques un peu sommaires qui nous ont été adressées à ce sujet.

Que peut-on, en effet, reprocher à notre effort pour la matérialisation visuelle des atomes des différents éléments ? Le premier, nous avons établi la nature et le nombre des divers unités les composant ; depuis cette date, tous les faits sont venus confirmer notre conception dont la priorité historique ne saurait être douteuse.

Nous avons cherché à aller plus loin et à figurer l'arrangement possible de ces unités c'est-à-dire la forme même des atomes. Nous avouons avoir cherché d'abord une sorte de synthèse d'utilité pédagogique ; mais cette méthode s'est montrée aussitôt si féconde en prévisions que nous ne pouvons lui refuser un certain degré de réalité. Nous avons, en effet, pu prévoir l'existence d'un corps X36, isotope de l'argon, de plusieurs chlores, de plusieurs kryptons, de plusieurs rubidium que nous avons pu figurer avant même que la méthode des rayons positifs ait vérifié leur existence réelle. Les expériences de J.-J. Thomson sur la fragmentation de l'atome de lithium et de potassium en X3 et un gaz rare, ont vérifié d'une manière inattendue la structure atomique que nous avons attribuée à ces deux métaux alcalins.

Dans les volumes suivants, nous verrons l'explication qui s'est imposée à nous, de la structure des corps agissant sur la lumière polarisée : nous avons pu prévoir et figurer l'existence de deux benzines pentachlorées, absolument contradictoires tant de l'hexagone de Kekulé que du carbone tétraédrique, etc. Sans vouloir faire de nos modèles des dogmes intangibles, nous demandons de ne porter un jugement sur leur valeur que dans le bref délai nécessaire à faire paraître les deux volumes suivants se rapportant le premier à la molécule minérale, le second à la molécule organique.

4° *Comment les atomes se réunissent-ils pour former les molécules ?*

Nous avons vu que Rutherford et Bohr avaient complètement échoué lorsqu'ils ont essayé de grouper en molécules leurs modèles atomiques.

Les travaux de Langmuir, basés sur une conception erronée de la valence, aboutissent au résultat inadmissible de deux modes

de liaison entre les atomes, conception dont nous venons de faire la critique.

L'hypothèse des électrons interatomiques nous a permis, au contraire, de donner une explication concrète des phénomènes de valence et d'électrolyse ; elle nous a permis de figurer toutes les molécules minérales et organiques (Vol. III et IV). En ce qui concerne la *réalité des liens électriques* entre les atomes et la *fixité de la valence*, considérée comme propriété atomique, nous ne pouvons que confirmer ici notre foi absolue dans la valeur des arguments qu'apportent à ces notions, tant les raisons théoriques exposées dans les deux premiers volumes de cet ouvrage, que les faits figurés dans les deux volumes suivants.

Le progrès scientifique ne consiste pas à compliquer ou à détruire, mais à simplifier et à construire.

TABLE DES MATIERES

	Pages.
Avant-propos du deuxième volume.	7
Chapitre I. — LA MOLÉCULE.	11
La notion de molécule, 11. — Lois de Gay-Lussac, 11. — Hypothèse d'Avogadro, 12. — Constante d'Avogadro, 14. — Électrons interatomiques, 15. — L'électrolyse, 17. — Les électrons interatomiques et les propriétés physico-chimiques des corps, 29.	
Chapitre II. — CONSTITUTION DE LA MOLÉCULE. ISOMÉRIE. TAUTOMÉRIE.	33
Loi de Lavoisier ou de conservation de la masse, 33. — Loi de Proust ou des proportions définies, 34. — Loi de Dalton ou des proportions multiples, 35. — Isomérie, 36. — Isomérie de position, 38. — Tautomérie, 40. — Isomérie dans la chimie minérale, 40. — Polymérie, 42. — Isomérie cis-trans, 45. — Isomérie optique, 47.	
Chapitre III. — DIVERSES ESPÈCES DE MOLÉCULES.	50
Les molécules fermées, 50. — Les molécules continues, 55. — Les molécules diffuses, 57. — Transitions entre les différentes formes de molécules, 61.	
Chapitre IV. — THÉORIE CINÉTIQUE.	64
La diffusion, 64. — L'agitation moléculaire, 64. — L'énergie moléculaire. Vitesse moyenne. Parcours moyen, 66. — Théorie cinétique des liquides, 67. — Théorie cinétique des solides, 68. — Énergie interne de la molécule, 69. — Loi de Dulong et Petit, 70. — Composante longitudinale et composante transversale, 72. — Comparaison avec un système libre de deux sphères électrisées unies par un lien élastique, 74. — Principes de la conservation et de la dégradation de l'énergie, 76.	
Chapitre V. — ÉQUILIBRES CHIMIQUES.	78
La loi des masses, 78. — Règles de Berthollet, 82. — La loi des masses et les milieux hétérogènes, 82. — Les constantes	

d'affinité et les lois de Berthelot, 83. — Lois de déplacement de l'équilibre, 86. — Loi des phases, 88.

Chapitre VI. — RÉACTIONS CHIMIQUES.	91
La vitesse de réaction, 91. — Vitesse dans les réactions bimoléculaires, 93. — L'affinité et la résistance chimique, 94. — L'ionisation des solutions, 96. — Rupture mécanique des molécules, 98. — Ionisation par choc, 99. — Rôle de la chaleur, 100. — Rôle de la pression, 107. — Rupture par résonance. Rôle de l'énergie rayonnante, 108. — La rupture préalable de la molécule n'est pas une condition nécessaire, 112. — La catalyse, 113. — Catalyse par radiation, 115. — Catalyse par action chimique, 116. — Catalyse électronique, 119.	
Chapitre VII. — MOLÉCULES DES CORPS SIMPLES.	121
La molécule des corps simples et les hypothèses sur la structure atomique, 121. — État naturel des corps simples, 123. — Préparation des corps simples, 124. — Systématique des corps simples, 131. — Structure de la molécule des corps simples, 132. — États allotropiques, 133. — Famille du carbone, 133. — Famille de l'oxygène, 136. — Famille de l'azote, 138. — Familles métalliques, 140. — Groupe des gaz rares, 141.	
Chapitre VIII. — L'EAU ET SES IONS. ACIDES ET BASES.	143
Importance géogénique de l'eau, 143. — Importance chimique de l'eau, 144. — Les solutions, 145. — L'ionisation des solutions, 147. — L'ionisation de l'eau pure, 155. — Les ions H^+ et OH^- , 156. — Acides, bases, corps neutres, 157. — Acidité forte, acidité faible, acidité totale, acidité libre, 157. — L'ion négatif des acides, 159. — Sels acides, 164. — Anhydrides d'acides, 165. — Réactifs colorants, 173. — Corps neutres, 175. — Phénomènes d'hydrolyse, 177. — Corps amphotères, 179.	
Conclusions.	185
Supplément : LES DIFFÉRENTS MODÈLES ATOMIQUES.	189
Le noyau atomique, 192. — Le nombre atomique, 198. — Le système planétaire, 203. — Le modèle de Lewis-Langmuir, 216.	
Table des matières.	231

