

---

## LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE AU COURS DE SON HISTOIRE

---

Myriam SCHEIDECKER-CHEVALLIER  
Université de Nice Sophia-Antipolis

### Introduction

La mathématisation de la chimie comparativement à celle de la physique peut sembler à première vue incroyablement tardive. Brièvement on peut dire que la chimie est restée une science purement qualitative jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle et encore, en partie, jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Seule, la chimie-physique qui a émergé en tant que spécialité dans la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle a réussi à emprunter ses méthodes de mathématisation à la physique ; il a fallu attendre la définition des concepts d'énergie, d'entropie et des grandeurs qui en dérivent, liés aux lois thermodynamiques, et la naissance de la mécanique statistique pour que la dernière étape de la mathéma-

tisation soit franchie et se poursuive encore (1).

William Cullen, un physicien écossais, en 1760, définit la chimie ainsi : *"une science qui montre les propriétés particulières des corps alors que la mécanique montre les propriétés générales des corps"*. Cette définition demeure toujours valable aujourd'hui.

Au XVII<sup>e</sup> siècle, tandis que la physique cartésienne considère les caractéristiques communes et générales de tous les corps, les qualités premières (figure, grandeur et mouvement), facilement mathématisables, la chimie traite des propriétés spécifiques de chaque corps en particulier, les qualités secondes (couleur, odeur, saveur...) qui,

LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

dépendant des sens, échappent à la mathématisation. Cependant, l'instrumentation remplaçant peu à peu les sens des chimistes (2), des mesures précises, de poids, de volume, de température, de pression... vont être effectuées et parallèlement toute une infrastructure convenable se construit peu à peu, basée sur des concepts capables de traduire les changements de qualité des corps.

Avant l'avènement de la chimie-physique dont l'étude concerne davantage l'étude de la mathématisation en physique, nous nous proposons dans le cadre de cet article de présenter d'une part quelques tentatives de mathématisation de la chimie calquées sur celles de la physique qui n'ont pas abouti et d'autre part les réussites de quantification de la chimie, lorsque les chimistes se contentèrent de rationaliser des faits expérimentaux incontestables.

La chimie qui est en elle-même une histoire (3) s'est tracée une voie dans l'histoire des sciences en essayant de répondre à deux types de questions : 1) la constitution intime de la matière et 2) la compréhension des transformations qualitatives de la matière. Ces deux champs d'investigation sont les deux grandes parties du programme que nous enseignons aujourd'hui : l'atomistique d'une part et la thermodynamique d'autre part. Pour gravir les étapes de la mathématisation dans ses deux domaines, les chimistes ont dû établir : 1) des distinctions de groupes (groupes de substances et groupes de réactions) et cette tâche a commencé très tôt dans l'histoire et 2) des

relations d'ordre à l'intérieur des groupes, ce fut le rôle des tables d'affinités, encore purement qualitatives, au XVIII<sup>e</sup> siècle.

Lavoisier, à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, joue un rôle important dans la mathématisation, beaucoup plus par sa méthode d'ailleurs que par ses contenus théoriques. Fourcroy, dans l'article "chimie" de l'Encyclopédie méthodique, écrit au sujet du laboratoire de l'Arsenal fondé par Lavoisier : *"une école... dont l'expérience sévèrement et rigoureusement instituée était le seul, le vrai dénominateur ; dont le mode précis et mathématique de raisonner faisait le caractère distinctif"*. Mais Lavoisier adopte une position prudente quant à l'introduction du calcul lui-même dans les théories chimiques. Dans le domaine des affinités chimiques, après avoir énuméré les diverses forces qu'il reconnaît s'exercer dans une réaction chimique, il relève : *"Connaître l'énergie de toutes ces forces, parvenir à leur donner une valeur numérique, les calculer, est le but que doit se proposer la chimie... elle marche à pas lents, mais il n'est pas impossible qu'elle y parvienne... Peut-être un jour, la précision des données sera-t-elle amenée au point que le géomètre pourra calculer, dans son cabinet, les phénomènes d'une combinaison chimique quelconque, pour ainsi dire de la même manière qu'il calcule le mouvement des corps célestes"* (4).

Nous allons voir que, dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, des chimistes physiciens, de façon quelque peu prématurée, vont tenter de mathématiser la combinaison chimique.

## I. LES TENTATIVES DE MATHÉMATISATION DE LA COMBINAISON CHIMIQUE

### I.1. Claude-Louis Berthollet

La validité des tables d'affinité des chimistes du XVIII<sup>e</sup> siècle va être contestée par C.-L. Berthollet (1748-1822), au début du XIX<sup>e</sup> siècle. Pour établir leurs tables, les chimistes faisaient réagir ensemble des substances et notaient soigneusement l'ordre dans lequel les substances étaient déplacées de leurs composés les unes par rapport aux autres. Si un corps C mis en présence d'un "mixte" AB donnait la combinaison AC – observée en général par précipitation – on en concluait que le corps C avait plus d'affinité que le corps B pour le corps A.

Berthollet considère que l'action chimique ne dépend pas uniquement de "l'affinité absolue" des substances définie dans les tables. Pour lui, l'influence que peuvent exercer sur l'affinité et sur la marche des décompositions chimiques, les conditions physiques des corps, leur cohésion, leur solubilité, leur volatilité... ainsi que les conditions extérieures, température, pression... est prépondérante et il s'efforce dans son ouvrage "*Essai de statique chimique*", qui paraît en 1803 (5), de revoir le problème de l'action chimique dans toute sa généralité.

Rappelons qu'en France, au début du XIX<sup>e</sup> siècle (1800-1815), le modèle laplacien de la structure intime de la matière sert de base aux travaux de tous les physiciens et chimistes (Biot, Poisson, Coulomb, Berthollet...). Laplace suppose qu'il existe à côté des molécules de matière ordinaire, des fluides impondérables, moléculaires eux-aussi : calorique, lumière, électricité, magnétisme et que

tous les phénomènes de la nature sont dus à des forces attractives et répulsives de molécules à molécules. Ainsi, les lois de la réfraction, l'action capillaire, la cohésion des cristaux, et même la combinaison chimique résultent de telles forces comparables à l'attraction astronomique newtonienne (6).

Berthollet veut délibérément aborder la chimie avec les méthodes de la physique de son temps ; en effet, théoriquement les lois générales des forces de la mécanique newtonienne doivent s'appliquer aux "particules ultimes" de matière. Or, la structure "intime" de la matière étant directement inaccessible, il faut trouver un moyen de la relier à des phénomènes directement observables. A cette fin, Berthollet se focalise sur les propriétés des substances ; celles-ci ne sont pas inhérentes mais relationnelles, autrement dit les propriétés ne sont dues qu'à un arrangement particulier de molécules primaires soumises à des forces mécaniques.

Berthollet considère que les forces interparticulaires sont responsables de l'action chimique. Ainsi, la transformation continue des propriétés observée à notre échelle depuis les réactifs jusqu'aux produits de la réaction, correspond à un réarrangement progressif des molécules ultimes de matière, sous l'action réciproque de leurs forces.

Berthollet utilise un concept de mécanique : l'équilibre des forces ; ainsi, l'action chimique s'arrête lorsque les forces agissantes se "contrebalancent" exactement. Le produit final, résultat de cet

## LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

équilibre, où tout mouvement a cessé à l'échelle des particules ultimes est appelé "combinaison". Les forces susceptibles de s'exercer durant le processus chimique sont multiples : forces attractives de cohésion entre particules semblables, forces d'affinité entre particules différentes, forces répulsives dues au calorique, forces de dissolution, etc. Berthollet s'efforce de considérer, d'une part les situations d'équilibres particuliers et, d'autre part le déplacement de ces équilibres.

Pour représenter le mode d'action des particules "ultimes", Berthollet utilise un concept proposé par Lavoisier : "la sphère d'activité" ; c'est le volume de forme sphérique entourant une molécule donnée où celle-ci peut exercer sa force sur n'importe quelle autre molécule. "la saturation" d'une sphère donnée est toujours directement proportionnelle au nombre de molécules contenues à l'intérieur. Le concept de "sphère d'activité" renferme deux notions distinctes : 1) l'action d'une molécule et 2) le nombre de molécules à l'intérieur de la sphère ; or, *"dans toute combinaison, on remarque que l'action d'une substance est toujours proportionnelle à la quantité qui peut se trouver dans la sphère d'activité : une conséquence immédiate de cette loi, c'est que l'action d'une substance diminue en raison de la saturation qu'elle éprouve"* (7)

Pour traduire cela à l'échelle des phénomènes observables (nous dirions macroscopique), Berthollet utilise le concept de "masse chimique" :  $M = S \cdot Q$  ;  $S$  étant la capacité de saturation ou affinité d'une substance et  $Q$  étant la quantité de substance ayant réagi. Ce produit varie au cours de la réaction

depuis le début du processus où  $S$  est maximum et  $Q$  minimum, et le point de saturation où c'est l'inverse. Si deux substances sont mises à réagir, au point d'équilibre, les deux "masses chimiques" sont devenues égales :  $M_1 = M_2$ ,  $S_1 Q_1 = S_2 Q_2$ , il s'ensuit que le rapport des capacités de saturation ou affinités est inversement proportionnel au rapport des quantités des deux substances en présence. Ainsi, pour Berthollet, un déplacement ou une réaction de "double décomposition" n'est jamais complète, sauf exceptions. Comme par exemple, quand un acide de forte affinité réagit avec le sel d'un acide très faible, parce que pendant le processus l'acide fort est de plus en plus saturé par la base tandis que l'acide faible l'est de moins en moins ; la réaction s'arrête lorsque les "masses chimiques" sont égales. Il est relativement facile de mesurer les quantités de substances mises en réaction au départ, et de mesurer ces quantités au point d'équilibre, ou de "combinaison". Les rapport des "affinités" ou "capacités" s'en déduisent : *"la détermination des proportions d'une substance qui peut être mise en action ou qui se trouve dans une combinaison, est donc le fondement de toutes les recherches chimiques"*.

Pour Berthollet la force chimique est gênée par certaines forces antagonistes ; d'une part, la cohérence des substances réagissantes, quand elles sont à l'état solide, retient leurs particules en contact et s'opposent à leur combinaison avec celles de l'autre corps ; d'autre part, l'expansibilité des gaz qui éloignent leurs parties et agit, par conséquent, en sens inverse de la force chimique.

La théorie proposée par Berthollet

semble impliquer des proportions indéfinies et variables pour les combinaisons chimiques. Or, comme le démontre Proust, au cours de la célèbre controverse qui l'oppose à Berthollet, les rapports des masses suivant lesquels deux ou plusieurs éléments se combinent sont fixes et non susceptibles de variation continue. Les faits contredisent donc la théorie de Berthollet sur ce point. C'est d'ailleurs parce que la conception de la combinaison chimique de Berthollet est beaucoup plus large que celle que nous admettons aujourd'hui que la théorie des proportions indéfinies et variables, qu'il défend, semble corroborée par un nombre important de faits indéniables. Pour lui, lorsque la réunion de plusieurs substances fournit un tout homogène, celui-ci doit recevoir le nom de combinaison : c'est le cas des solutions aqueuses, des alliages métalliques, des verres... C'est finalement en modifiant la définition de Berthollet sur la combinaison, en lui donnant un sens plus restreint, idéal, que le concept deviendra, comme c'est souvent le cas en science, plus opératoire. L'erreur de Berthollet aujourd'hui nous apparaît claire : il se faisait de la combinaison chimique l'idée que nous sous faisons des équilibres chimiques. Or, seules les substances de composition constante seront considérées comme des espèces chimiques, on distinguera désormais les véritables combinaisons chimiques des dissolutions (simples mélanges homogènes). Et cette distinction, capitale, ouvrira tout un champ de recherches pour la chimie.

Cette entreprise de mathématisation de la combinaison chimique étant restée inféconde, un autre savant, en ce début du XIX<sup>e</sup> siècle, va aborder le problème en proposant une autre voie : constatant

qu'une formulation analytique des lois de la combinaison chimique est impossible, dans l'ignorance où l'on se trouve des fonctions qui représentent les forces propres aux particules de matière, il va proposer une étude géométrique.

## I.2. André-Marie Ampère

A.-M. Ampère (1775-1836) est surtout connu pour ses travaux en électrodynamique qu'il a poursuivi de 1820 à 1826, et qui le feront qualifier par Maxwell, plus tard, de "Newton de l'électricité". Doté d'une curiosité encyclopédique, Ampère s'est intéressé à diverses branches du savoir : les mathématiques, la philosophie spéculative, la chimie, l'histoire naturelle...

Pour expliquer la combinaison chimique, Ampère imagine que les particules des substances, simples et composées, sont des assemblages de molécules que l'on peut supposer ponctuelles. Mais les forces qui sont la cause de ces assemblages de molécules sont inconnues et ces assemblages eux-mêmes sont inaccessibles à toute observation directe. Ampère peut cependant conjecturer les formes représentatives des particules en se fondant sur la science des cristaux d'Haüy (8). Il y trouve des polyèdres réguliers dont la juxtaposition remplit l'espace et qui sont obtenus par le clivage des cristaux ; il y trouve aussi l'hypothèse d'une limite à la division des cristaux, "la molécule intégrante" qui est un solide régulier. Ainsi, va-t-il imaginer, en 1814, une voie de mathématisation originale qui contraste avec l'approche précédente, sans pour autant donner lieu à des interprétations contradictoires de la structure intime de la matière (9). Penser aux formes géométriques des dernières

## LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

particules, pour envisager la structure intime de la matière, est sans doute une idée fort ancienne : les polyèdres de symétrie parfaite que Platon, de façon purement spéculative, attribuait aux cinq éléments en sont la preuve manifeste. Au XVII<sup>e</sup> siècle, Pierre Gassendi, parmi d'autres, s'efforçait par l'observation des phénomènes de cristallisation sur le sel marin et l'alun d'extrapoler jusqu'aux atomes, dernières particules de matière, les figures des cristaux (cubiques pour les premiers, octaédriques pour les seconds) *"qui gardent la même forme jusqu'à la limite de l'insensible"*.

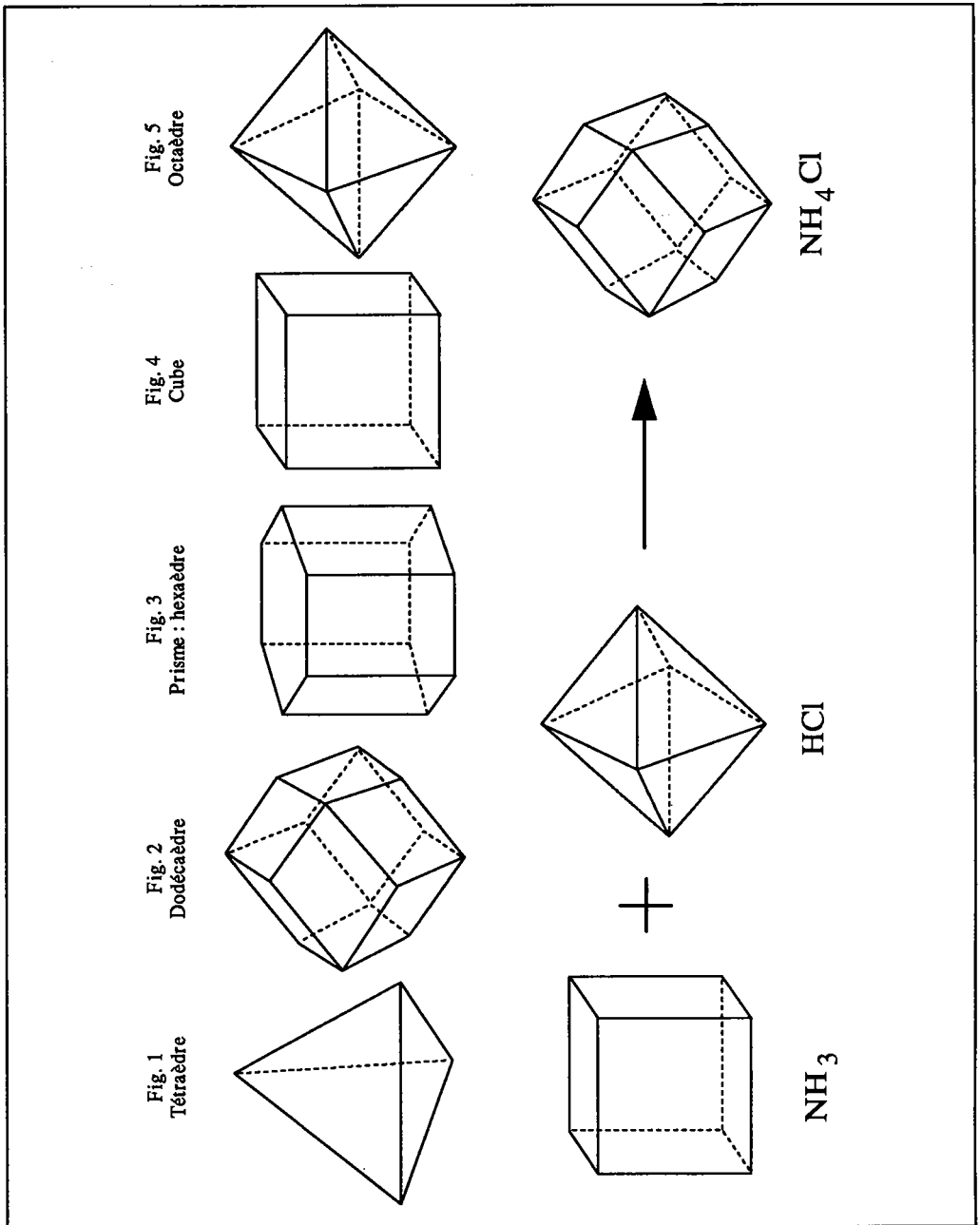
Ampère, tout comme Laplace et Berthollet, a une vision statique de la structure intime de la matière : *"la manière dont sont arrangées les molécules des corps est telle qu'il n'y a pas plus de mouvement dans les liquides et les gaz que dans les solides"*. Les distances entre particules dépendent de trois sortes de force : *"la pression qu'ils supportent, la répulsion entre leurs particules, produite par le calorique, et les forces attractives et répulsives propres à chacune des particules qui dépendent de leur nature et impriment des qualités diverses aux corps d'espèces différentes"* (10). Ces forces jouent des rôles différents dans les trois états de la matière ; à l'état solide deux forces prédominent, les forces attractives et répulsives propres aux particules et la force répulsive du calorique ; à l'état liquide les deux forces précédentes jouent mais aussi celle de la pression atmosphérique ; à l'état gazeux, seules, deux forces agissent encore : la pression de l'atmosphère et la répulsion produite par le calorique.

Ampère va bâtir sa théorie de la combinaison chimique en se basant sur deux arguments expérimentaux indéniables ;

d'une part, les formes primitives établies par Haüy (en cristallographie) à partir du clivage des cristaux, et la loi volumétrique de Gay-Lussac (1809) sur les combinaisons en phase gazeuse, d'autre part.

Des six formes primitives de la cristallographie d'Haüy, Ampère en conserve cinq : le tétraèdre, l'octaèdre, le parallélépipède, le prisme hexaèdre, le dodécaèdre rhomboïdal, qu'il nomme "forme représentative" des particules de matière. Ces polyèdres ne doivent leur stabilité qu'aux forces d'attraction et de répulsion qui s'exercent entre les molécules-points disposées à leur sommets. Ainsi, en supposant que les "formes représentatives" ou "particules" de matière sont conservées à l'état gazeux, écartées certes davantage par la force répulsive du calorique, mais conservant leur identité propre, Ampère donne un premier fondement à sa théorie.

Le deuxième fondement de la théorie d'Ampère est la "loi volumétrique", que Gay-Lussac exprime ainsi : *"J'ai fait voir que les combinaisons des substances gazeuses les unes avec les autres se font toujours dans des rapports les plus simples, et tels qu'en représentant l'un des termes par l'unité, l'autre est un ou deux, ou au plus trois. Les contractions apparentes de volume qu'éprouvent les gaz en se combinant ont aussi des rapports simples avec le volume de l'un d'entre eux"* (11). Ampère interprète cette loi en faisant l'hypothèse que des volumes égaux de tous les gaz pris dans les mêmes conditions, contiennent le même nombre de particules. Cette hypothèse qui a été formulée par Avogadro en 1811 (12), semble à l'époque beaucoup plus risquée que celle de l'existence des "formes représentatives", et elle ne fera pas de consensus chez les contemporains



LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

d'Ampère. Or, cette hypothèse donne une fécondité incontestable à la loi expérimentale de Gay-Lussac. En effet, nous dit Ampère : "En la supposant admise, [cette hypothèse], il suffira de connaître les volumes à l'état de gaz d'un corps composé et de ses composants, pour savoir combien une particule du corps composé contient de particules ou de portions de particule des deux composants".

Ampère fait de plus l'hypothèse que les "gaz permanents" usuels, l'oxygène, l'hydrogène, l'azote... ont des particules les plus simples possibles : le tétraèdre. Le chlore dont on ne sait pas encore le caractère élémentaire a la forme du cube.

Ainsi, par exemple l'encadré 1 ou encore l'encadré 2 ci-dessous

Pour Ampère l'explication causale de la combinaison chimique est possible. Elle se trouve dans la possibilité de superposition de polyèdres : "Quand des particules se

réunissent en une particule unique, c'est en se plaçant de manière que les centres de gravité des particules composantes, étant au même point, les sommets de l'une se placent dans les intervalles que laissent les sommets de l'autre, et réciproquement. S'il n'en est pas ainsi, la combinaison ne peut se former et les particules seront simplement "juxtaposées" ou "agrégées" (13).

Ainsi, 1 tétraèdre + 2 octaèdres ne peuvent se combiner, il en résulte une figure bizarre. Par contre, 1 octaèdre et 2 tétraèdres peuvent parfaitement se combiner, la figure résultante étant le dodécaèdre, figure parfaitement symétrique. Et donc, si A a pour forme représentative le tétraèdre et B l'octaèdre :  $AB_2$  (écriture actuelle) n'est pas possible, alors que  $A_2B$  l'est.

Le cas de la formation du chlorure d'ammonium est pour Ampère un cas particulièrement intéressant puisque les deux composants, l'acide muriatique et

oxygène	+ azote	= gaz nitreux
1/2 volume	+ 1/2 volume	= 1 volume (loi de Gay-Lussac)
1/2 particule	+ 1/2 particule	= 1 particule (hypothèse d'Ampère)
1/2 tétraèdre	+ 1/2 tétraèdre	= 1 tétraèdre
2 molécules	+ 2 molécules	= 4 molécules
$O_2$	+ $N_2$	= 2 NO (écriture actuelle)

*Enc. 1*

hydrogène	+ chlore	= acide muriatique
1/2 volume	+ 1/2 volume	= 1 volume (loi de Gay-Lussac)
1/2 particule	+ 1/2 particule	= 1 particule (hypothèse d'Ampère)
1/2 tétraèdre	+ 1/2 cube	= 1 octaèdre
2 molécules	+ 4 molécules	= 6 molécules
$H_2$	+ $Cl_2$	= 2 HCl (écriture actuelle)

*Enc. 2*



gaz muriatique	+	gaz ammoniacal	= sel d'ammoniac
1 volume	+	1 volume	= composé solide
1 particule	+	1 particule	= 1 particule
1 octaèdre	+	1 cube	= 1 dodécaèdre rhomboïdal
HCl (g)	+	NH <sub>3</sub> (g)	= NH <sub>4</sub> Cl (s)

*Enc. 3*

l'ammoniac réagissent tous les deux à l'état gazeux pour former un composé solide à température ambiante. Il devient possible de valider la théorie par l'expérience (encadré 3 ci-dessus).

Ampère s'attend, si sa théorie est exacte, à trouver pour NH<sub>4</sub>Cl un dodécaèdre rhomboïdal, et dit-il : *"cette forme est en effet une de celle qui appartiennent au système de cristallisation du sel ammoniac, et tous les autres pourraient, par conséquent, y être ramenés par différents décroissements"*. Pour Ampère le problème de la combinaison chimique est résolu, si l'on admet qu'il s'agit d'une simple composition de polyèdres. Si la composition de polyèdres aboutit à un polyèdre symétrique et régulier, la combinaison chimique a lieu, sinon les composants restent "juxtaposés" ou "mêlés" et on n'observe pas de proportions constantes ni dans les poids ni dans les volumes gazeux.

On peut remarquer ici, que pour Ampère la combinaison chimique des corps est due à la "superposition" des particules et à la "juxtaposition" des molécules qui constituent ces particules ; il n'y a pas réarrangement complet de

toutes les molécules en une architecture totalement différente. Or, à cette époque, la théorie dynamiste *"suppose que les éléments, au moment de leur combinaison chimique se pénètrent mutuellement"* ce qui neutralise totalement leurs propriétés chimiques. A l'opposé, la théorie corpusculaire considère l'union *"comme une juxtaposition des atomes, laquelle dépend d'une force qui... produit la combinaison chimique"*. Ainsi, la théorie d'Ampère constitue un dépassement des caractères propres aux théories dynamistes et atomistes.

D'autre part, la chimie d'Ampère, tentative de chimie structurale avant l'heure, a le mérite d'introduire des règles de combinaison chimique qui présupposent l'existence d'édifices stables (nous dirions de molécules), à une époque où l'actuelle distinction atomes/molécules n'est pas encore faite.

La tentative de mathématisation de la combinaison chimique d'Ampère comme celle de Berthollet n'est pas reprise par les chimistes du début du XIX<sup>e</sup> siècle, d'autres phénomènes retiennent leur attention, ouvrant une voie de quantification tout à fait intéressante parce que féconde.

## II. LES LOIS QUANTITATIVES EN CHIMIE

### II.1. Carl Friedrich Wenzel et Jérémie Benjamin Richter

C.-F.Wenzel (1740-1794), chimiste allemand, paraît être un des premiers à se pencher sur le problème qui avait frappé les chimistes, à savoir que deux sels neutres conservent leur neutralité après s'être mutuellement décomposés. Dans son ouvrage *Théorie des affinités*, publié à Dresde en 1777, il réalise diverses analyses rigoureuses tendant à montrer que les rapports relatifs entre les quantités d'alcalis et de terre qui saturent une quantité donnée d'un même acide sont les mêmes que pour tous les acides.

Les premières lois quantitatives de la chimie apparaissent entre 1792 et 1802 avec les expériences de J.-B Richter (1762-1807) qui poursuit les travaux de Wenzel. Il détermine les poids de bases variées (chaux, potasse, soude, baryte, magnésie) qui neutralisent un poids constant de chacun des acides communs, connus à l'époque, (hydrofluorique, carbonique, phosphorique, sulfurique, nitrique). Il réussit à montrer dans son ouvrage *Stœchiométrie chimique*, en 1792, que le poids de chaque base qui neutralise une quantité constante d'un acide est constant et caractéristique de la base en question. De même les poids de différents acides neutralisés par une quantité donnée d'une

base particulière sont caractéristiques de ces acides. Ainsi, si l'on connaît le rapport des masses dans les combinaisons primitives, on connaît aussi ce même rapport dans les nouvelles combinaisons.

La table de Richter donne les poids équivalents de bases variées qui neutralisent 1000 parts d'acide sulfurique. Les nombres assignés aux acides montrent les poids d'acide nécessaire pour neutraliser la même quantité de l'une quelconque des bases qui peut être neutralisé par 1000 parts d'acide sulfurique. Nous avons bien là la première table des "poids équivalents" (*figure si-dessous*).

Richter consacre sa vie à établir exactement les relations quantitatives dont il a su voir l'importance. Mais il ne s'agit pas encore des "poids équivalents" des atomes élémentaires de substances ou Poids Atomiques. C'est John Dalton, un chimiste Anglais du début du XIX<sup>e</sup> siècle qui va contribuer à éclaircir considérablement le problème.

### II.2. John Dalton

Dans ses premiers travaux J. Dalton (1766-1844) veut élaborer une théorie mécanique de la dissolution d'un gaz qui ne doit pas être confondue avec une réaction

<i>Acides</i>		<i>Bases</i>	
Fluorique	427	Alumine	525
Carbonique	577	Magnésie	615
Phosphorique	979	Chaux	793
Sulfurique	1000	Baryte	2222

chimique. Sa théorie purement mécanique se heurta dès le début à une difficulté qui va orienter la suite de ses recherches dans une voie nouvelle. En effet, lors de la dissolution dans l'eau, tous les gaz n'observent pas la même loi. Dalton fait l'hypothèse que *"les différences de solubilité sont liées à des différences dans les masses et le nombre de particules ultimes. Les gaz dont les particules seraient les plus légères et primaires seraient les moins absorbables, la solubilité augmentant avec le poids et la complexité des particules ; une étude des poids relatifs des parties des corps représenterait à ma connaissance un sujet de recherche entièrement nouveau"*. Pour résoudre ce problème, la détermination des masses relatives des particules ultimes, Dalton fait appel à la chimie. Il est amené à formuler une hypothèse qui consiste à identifier chaque corps simple à un "atome chimique" particulier ; or, croire en des atomes inertes, dotés de masse est une chose, les évaluer à un aux différents corps simples chimiques est un changement d'importance. Un atome d'hydrogène est une entité différente d'un atome d'oxygène par exemple, et chacun d'eux garde sa spécificité aux cours des transformations chimiques ; ainsi, la spécificité chimique devient le propre des atomes eux-mêmes : *"Vous pouvez aussi bien tenter d'introduire une nouvelle planète dans le système solaire ou en annihiler une déjà existante, que de créer ou détruire une particule d'hydrogène"* (14).

Dalton arrive à la conclusion qu'il faut différencier les atomes non seulement par la taille ou la forme mais aussi par le poids ; comment déterminer le poids relatif des atomes ? La "loi des proportions définies", sujet de la controverse Proust-Berthollet, permet à Dalton de faire l'hypothèse que les combinaisons chimiques se

font par unités discrètes, atome par atome et que les atomes de chaque élément sont identiques.

En 1804, il fait l'analyse de deux gaz inflammables : le méthane et l'éthylène ; il constate, en ramenant la quantité d'hydrogène qui se combine dans les deux cas avec la même quantité de carbone, que le gaz méthane contient exactement deux fois plus d'hydrogène que le gaz éthylène ( $\text{CH}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_4$ , selon l'écriture actuelle). Le même phénomène s'observe pour d'autres composés binaires, les oxydes d'azote, par exemple ( $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  ... selon l'écriture actuelle). Il complète ainsi la loi de Proust par celle dite des "proportions multiples" : lorsque deux éléments donnent ensemble plusieurs composés, les masses de l'un s'unissant à la même masse de l'autre, forment entre elles des rapports entiers et simples.

Il est important de souligner ici, que Dalton réussit pour la première fois à établir un lien entre des mesures de poids à l'échelle macroscopique et un modèle conceptuel chimique à l'échelle microscopique : les atomes indivisibles de matière hétérogène. Il rapporte tous les poids atomiques à une unité fixée de manière conventionnelle, le poids de l'atome d'hydrogène. Ainsi le poids atomique de chaque élément est la quantité pondérale qui s'unit avec un gramme d'hydrogène pour former la combinaison la plus stable. La notion de proportion pondérale devient vite indiscutable pour les chimistes mais le débat se déplace sur une autre question : combien y a-t-il d'atomes dans chaque composé ? autrement dit quelle est la bonne formule ? Dalton pose une règle disant que les composés binaires de deux éléments se forment en priorité.  $\text{A} + \text{B} = \text{AB}$ , car les atomes de même

## LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

nature se repoussent entre eux et une fois que A a fixé B, il n'y a pas de raison pour qu'un atome de B s'approche à nouveau. Dans son "New system of Chemical philosophy", Dalton donne, en 1808, une table des poids atomiques de 45 corps simples et de 24 corps composés. Lors de la parution de la traduction du "Système de Chimie" de T. Thomson en 1809, la théorie atomique de Dalton fait son apparition en France (15) ; selon cette théorie : *"du rapport des poids dans la masse (du composé), on peut déduire les poids relatifs des particules ultimes ou des atomes des corps et, avec cette donnée, le poids et le nombre de ces atomes vont se montrer dans d'autres combinaisons"*. La combinaison chimique peut être envisagée à l'échelle des atomes ou particules ultimes en un acte individuel qui en se multipliant sur un très grand nombre de corpuscules identiques aboutit à la loi expérimentale des proportions constantes dès lors que les atomes d'éléments différents ont des poids différents. Ainsi les lois des proportions définies de Proust et celle des proportions multiples de Dalton deviennent compréhensibles comme le reconnaît Berzélius dans une lettre adressée à Dalton : *"Vous avez raison en ce que la théorie des proportions multiples est un mystère sans l'hypothèse atomistique, et autant que j'ai pu m'en apercevoir, tous les résultats gagnés jusqu'ici contribuent à justifier cette hypothèse"*.

Berthollet quant à lui reste prudent et parle : *"d'une hypothèse ingénieuse de Dalton, par laquelle il explique les proportions constantes que l'on observe dans les éléments de quelques combinaisons. Selon Dalton, les éléments des corps sont disposés à s'unir atome à atome, et si l'un des éléments est en excès, cet excès suit un rapport qui doit être exprimé par quelque*

*multiple simple du nombre de ces atomes ; en comparant ensuite les pesanteurs spécifiques des éléments d'une combinaison dans laquelle il suppose que la combinaison d'un atome s'est faite avec un autre atome, il détermine la densité relative des atomes mêmes. Cette hypothèse donne l'explication d'un phénomène dont la cause a été jusqu'ici très obscure ; mais plus elle est séduisante, plus elle exige qu'on la soumette à un examen attentif"* (16). Autant l'atome daltonien suscite-t-il des doutes, autant le poids "équivalent" ou "atomique" devient, peu à peu, une donnée utile aux chimistes. La quantification introduite par Dalton, contrairement à celle de Berthollet, sera féconde. Il faut dire qu'elle sous-entend une théorie beaucoup plus simple et que d'autres lois expérimentales vont très vite venir la corroborer : loi volumétrique de Gay-Lussac, loi d'Avogadro-Ampère, loi de Dulong et Petit, loi de Mischterlich d'autre part. Toutes ces lois s'interprètent facilement dans le cadre de la nouvelle théorie atomique (17).

Avec Dalton, nous le constatons, ce ne sont plus les forces mécaniques qu'il faut mathématiser mais plus simplement les "unités de la chimie" ; c'est la fin du "rêve newtonien" en chimie (18).

### II.3. Dimitri Mendeleev et Lothar Meyer

L'étape suivante de la quantification de la chimie concerne la construction du tableau périodique des éléments par le russe D. Mendeleev et l'allemand Lothar Meyer précédée par les travaux du français Beguyer de Chancourtois et de l'anglais J.A.-R. Newlands. D. Mendeleev (1834-1907), en 1871, annonçant sa découverte, commence par une clarification des

concepts de "corps simple" et d'"élément" : *"De même que jusqu'à Laurent et Gerhardt, on a employé les mots molécules, atome, équivalents les uns pour les autres, de même aujourd'hui on confond souvent les expressions de corps simple et d'élément ; chacune d'elles a cependant un sens bien distinct qu'il importe de préciser pour éviter les confusions dans les termes de la philosophie chimique. Un corps simple est quelque chose de matériel, métal ou métalloïde, doué de propriétés physiques et chimiques. A l'expression de corps simple correspond l'idée de molécule [...], il faut réserver au contraire le nom d'éléments pour caractériser les particules matérielles qui forment les corps simples et composés et qui déterminent la manière dont ils se comportent au point de vue physique et chimique. Le mot d'élément appelle l'idée d'atome"* (19). Cette distinction implique toute une réorganisation conceptuelle de la chimie. En effet, le déplacement du concret des corps simples vers cette réalité abstraite de l'élément apparaît comme une condition essentielle pour former un système général des éléments. Avant cela on pouvait, au mieux, former et grouper des familles de "corps simples", mais non soumettre la multiplicité des corps à une loi générale et encore moins prévoir des éléments inconnus.

Les propriétés des éléments dépendent périodiquement de leur Poids Atomique. En effet, en rangeant les éléments selon leur masse atomique croissante on observe qu'à des intervalles égaux (le huitième rang) des éléments de la même famille, aux propriétés physiques et chimiques semblables, réapparaissent. Avec sa table, pourtant incomplète, Mendeleev montre que cette ordination quantitative par huit donne une foule de rensei-

gnements qualitatifs sur les éléments de la chimie. Et le plus extraordinaire c'est qu'il arrive à prévoir les propriétés tant physiques que chimiques des éléments non encore découverts et qui le seront bientôt (l'escaudium, le gallium, et le germanium). Nous voyons que, pour respecter la fonction périodique, Mendeleev ne se contente pas de laisser des cases vacantes - ce qu'avaient déjà fait Neewlands, Odling et Meyer - pour trois éléments inconnus qu'il baptise Eka-aluminium, Eka-bore, Eka-silicium ; il déduit les propriétés des éléments prévus, d'après celles des quatre éléments qui sont leurs voisins dans le tableau. Le numéro d'ordre de l'élément dans le tableau, la place occupée ou "numéro atomique", est plus significatif que le poids atomique lui-même qui a d'abord servi au classement. L'iode par exemple en se basant sur le poids atomique tombe dans la colonne de l'oxygène et du soufre, alors qu'il devrait, vu ses propriétés, se trouver dans la case suivante correspondant à la colonne des halogènes. Mendeleev intervint alors le tellure et l'iode pour leur assigner la bonne place dans son tableau. Ceci illustre bien le nouveau statut de l'élément : non plus individu concret isolé au terme d'une expérience mais individualité abstraite définie par ses relations, par sa place dans un réseau. Encore faut-il préciser que l'individualité chimique est pour Mendeleev une caractéristique objective de la nature aussi fondamentale que la gravitation newtonienne. La logique analytique lavoisienne, opératoire au début du siècle, cède la place à une logique taxinomique de la tabulation. Organique ou minérale, la chimie obéit aux mêmes lois, et les corps s'ordonnent dans un même tableau.

Niels Bohr établit, au début du XX<sup>e</sup> siècle, sa théorie de la constitution atomi-

LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

que : l'atome de chaque élément est composé d'un noyau lourd positivement chargé entouré d'un nombre caractéristique d'électrons très légers et négativement chargés. La masse du noyau central rend compte du poids atomique ou nombre de protons, et les propriétés chimiques dépendent du nombre d'électrons. Ainsi, le mystérieux "numéro atomique" se trouve directement lié au nombre d'électrons entourant le noyau, nombre égal à la charge positive du noyau ou nombre de protons. On comprend alors pourquoi le nombre d'électrons, responsable des qualités chimiques, reproduisant celui des protons, la masse atomique qui a servi à construire le tableau périodique, se trouve être parfaitement déterminante.

Le tableau périodique apparaît comme la phase finale et triomphante de la tentative de quantification de la chimie, faisant suite au long effort des chimistes pour appliquer la précision et la mesure aux différences qualitatives des substances chimiques. A ce stade, la ligne de démarcation entre physique et chimie s'estompe, chaque science ayant besoin désormais de l'autre pour progresser. Nous n'évoquerons pas le devenir complexe du tableau périodique, maintes fois remanié (20) ; disons simplement pour clore ce paragraphe que le tableau périodique appartient à la chimie du XIX<sup>e</sup> siècle, alors que dans les cours et manuels de chimie, on apprend aujourd'hui la classification périodique comme une conséquence de la structure électronique des atomes et qu'on présente Mendeleev, quand on le mentionne, comme un précurseur des théories modernes. Or, loin de prophétiser Mendeleev tire leçon de la chimie de son temps et réorganise l'ensemble des connaissances autour des éléments et non plus des corps simples, et ce n'est déjà pas si mal !

**Conclusion**

Ce rapide survol historique nous a fait voir que la chimie, science par excellence des qualités de la matière, a résisté pendant longtemps aux méthodes et à l'épistémologie de la physique. La "révolution scientifique" n'a pas eu lieu pour elle au XVII<sup>e</sup> siècle, bien au contraire, à cette époque la philosophie chimique s'est appuyée en grande partie sur la physique stoïcienne pour redonner un nouvel essor à la doctrine alchimique (21). Les considérations mécanistes de la chimie corpusculaire de N. Lemery et R. Boyle, à la même époque, ne réussirent pas à satisfaire le désir de compréhension des opérations de la chimie.

Lavoisier, à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, par sa méthode expérimentale et la priorité donnée à la loi de conservation de la matière, et J.-B. Richter par ses premières lois quantitatives ont ouvert une voie à la quantification. La mathématisation de Berthollet au début du XIX<sup>e</sup> siècle, anticipation de la future loi d'action de masse, et la géométrisation de la combinaison chimique d'Ampère, chimie structurale avant l'heure, ont échoué toutes les deux, même si par ailleurs elles n'ont pas été inutiles. La chimie a trouvé sa voie en s'éloignant des mathématisations prématurées trop vite calquées sur celles des physiciens, en cherchant laborieusement et modestement la quantification là où celle-ci était possible. La rationalisation de faits expérimentaux incontournables l'a progressivement amenée au tableau périodique des éléments qui lui a permis de classer, ordonner, quantifier et prévoir les innombrables données de la chimie expérimentale.

Aujourd'hui la chimie fait partie des

sciences exactes ; l'élève et l'étudiant se doivent d'apprendre son langage : les formules empiriques qui représentent par des symboles la constitution qualitative et quantitative des substances et les équations empiriques qui rendent comptent à la fois qualitativement et quantitativement des interactions et échanges entre les corps. La chimie-physi-

que que nous n'avons pas abordée ici mériterait bien sûr une étude à part sur le thème de la mathématisation. Un détour par l'histoire nous a montré bien à propos combien la recherche du quantitatif pour exprimer le qualitatif n'a depuis le *Traité élémentaire de chimie* de Lavoisier jamais plus quitter les préoccupations des chimistes.

### BIBLIOGRAPHIE

1. GOUPIL, M. (1991) : *Histoire de l'affinité chimique, du flou au clair...*, Paris : Editions CTHS.
2. ROBERTS, L. (1995) : "The death of the sensuous Chemist : the new chemistry and the transformation of sensuous technology", *Studies in history and philosophy of Science*, Vol.26, n°4, 503-529.
3. BENSAUDE-VINCENT B., et STENGERS, I. (1993) : *Histoire de la chimie*, Paris : Ed. La découverte.
4. LAVOISIER, A.-L. (1782) : Mémoire sur l'affinité du principe oxigène, *Œuvres de Lavoisier*, II, 546.
5. BERTHOLLET, C.-L. (1803) : *Essai de Statique Chimique*, Firmin Didot, Paris : Ed. Culture et civilisation, Bruxelles, 1968, 13.
6. LAPLACE P.-S., (1835) : *Exposition du système du monde*, dans *Œuvres complètes*, t. 5, Livre XII, Paris : Gauthier-Villars, éd.1882.
7. BERTHOLLET, C.-L. : *Essai de Statique Chimique*, loc. cit. 13.
8. HAÛY, R.J (1822-24) : *Traité de cristallographie*, Paris, Bachelier et Huzard.
9. SCHEIDECKER-CHEVALLIER, M. et LOCQUENEUX, R. (1994) : "La théorie de la combinaison chimique d'A.-M Ampère", *Revue d'Histoire des Sciences*, XLVII/3-4, 309-352.
10. AMPÈRE, A.-M. (1814) : "Démonstration de la relation découverte par Mariotte entre les volumes des gaz et les pressions qu'ils supportent à une même température", *Annales de Chimie*, 94, 145-160, 146.
11. GAY-LUSSAC, J.-L. (1809) : "Mémoire sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres", *Mémoires de la Société d'Arcueil*, 2, 207-234, 207.

---

LA MATHÉMATISATION DE LA CHIMIE

---

12. AVOGADRO, A. (1811) : "Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans ces combinaisons", *Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle*, 73, 58-76.
13. AMPÈRE, A.-M. (1814) : Lettre de M. Ampère à M. le Comte de Berthollet, sur la détermination des proportions dans lesquelles les corps se combinent d'après le nombre et la disposition relative des molécules dont leurs particules intégrantes sont composées, *Annales de Chimie*, 90, 43-86, 55.
14. DALTON, J. (1810) : *A New System of Chemical Philosophy*, Part I, 1803 ; Part II, R. Bickerstaff, Strand, London ; réédition : Peter Owen, London, 1965, 142-143.
15. THOMSON, T. (1809) : *Système de Chimie*, trad. de la seconde édition (1807) par J. Riffault, Mme Ve Bernard, Paris.
16. BERTHOLLET, C.-L. in Thomson : *Système de chimie, ibid.*, Introduction, 21.
17. Scheidecker-Chevallier, M. (1993) : "Les débuts de l'atomisme chimique", *l'Actualité chimique*, Mai-Juin, 39-45.
18. GREGORY, F. (1984) : "Romantic kantianism and the end of the newton dream in chemistry", *Archives Internationales d'Histoire des Sciences*, 34, 112, 108-123.
19. MENDELEEV, D. (1871) : "La loi périodique des éléments chimiques", trad. franç. (1879), *Le Moniteur scientifique*, 693.
20. BENSAUDE-VINCENT, B. (1981) : *Les pièges de l'élémentaire*, Thèse, Paris I, 293-572.
21. Joly, B. (1992) : *La rationalité de l'alchimie au XVII<sup>e</sup> siècle*, Paris Vrin.