

Bibliothèque numérique

medic@

**Hanriot, Maurice. - Hypothèses
actuelles sur la constitution de la
matière**

1880.

***Paris : Typographie Georges
Chamerot***

Cote : 90975



Licence ouverte. - Exemplaire numérisé: BIU Santé
(Paris)

Adresse permanente : [http://www.biusante.parisdescartes
.fr/histmed/medica/cote?90975x1880x08x05](http://www.biusante.parisdescartes.fr/histmed/medica/cote?90975x1880x08x05)

5

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

HYPOTHÈSES ACTUELLES

SUR LA

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR L'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES ACCESSOIRES)

PAR

LE D^r MAURICE HANRIOT

DOCTEUR ÈS-SCIENCES

PRÉPARATEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE



PARIS

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMEROT

19, RUE DES SAINTS-PÈRES, 19

1880

0 1 2 3 4 5 (cm)

FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS

HYPOTHÈSES ACTUELLES

CONCOURS D'AGGREGATION INSTITUTION DE LA MATIÈRE

THÈSE

PRÉSENTÉE AU CONCOURS POUR L'AGGREGATION

PAR M. LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

LE DOCTEUR

PARIS

TYPOGRAPHIE GEORGES CHAMÉLON

10, RUE DES SAINTS-PÈRES, 10

1880

CONCOURS D'AGRÉGATION

(SECTION DES SCIENCES ACCESSOIRES)

Président : M. GAVARRET.

Juges : MM. BAILLON.

FELTZ (de Nancy).

GAUTIER (Académie de Médecine).

MICÉ (de Bordeaux).

ROBIN.

SAPPEY.

WURTZ.

Secrétaire : M. DUVAL.

CONCOURS D'AGGREGATION

(SECTION DES SCIENCES ACCESSOIRES)

Président : M. GAVARRET

Juges : MM. BAILLON

Faculté (de Nancy)

CHAIR : GAUTHIER (Académie de Médecine)

Misc (de Bordeaux)

HORRÉ

SABREY

WURST

Secrétaire : M. DUVAL

HYPOTHÈSES ACTUELLES

SUR LA

CONSTITUTION DE LA MATIÈRE

« Quand on parle dans les compagnies de matières de philosophie, les discours roulent ordinairement sur des articles qui ont occasionné de grandes disputes parmi les philosophes. La divisibilité des corps est un tel article, et sur lequel les sentiments des savants sont fort partagés. Les uns soutiennent que cette divisibilité va à l'infini sans qu'on parvienne jamais à des particules si petites qui ne seraient plus susceptibles d'une division ultérieure. Mais les autres prétendent que cette division ne va que jusqu'à un certain point, et qu'on parvient enfin à des particules si petites, qui, n'ayant aucune grandeur, ne sauraient être divisées. »

(EULER, lettre LVII.)

CHAPITRE PREMIER.

IDÉES GÉNÉRALES SUR LA CONSTITUTION DE LA MATIÈRE.

Il est une notion qui s'impose d'elle-même, c'est celle de l'existence des objets qui nous entourent. Ces corps sont formés de substances différentes auxquelles on a donné le nom de matière. D'une façon générale on peut dire que la matière est tout ce qui frappe nos sens.

« Cette notion paraît extrêmement claire, et cependant elle a été niée. Elle a été niée d'abord par les sceptiques absolus qui mettent tout en doute,

jusqu'à leur propre existence, et que nous n'avons pas à réfuter. Il est évident que l'existence de la matière ne saurait recevoir un caractère de certitude supérieur à celui dont l'homme est capable. Nous ne pouvons l'affirmer qu'autant que nous nous affirmons nous-mêmes (Naquet). »

A côté de la notion de la matière se trouve une autre notion non moins nécessaire, celle de la force dont l'existence nous est révélée par le mouvement. Ces notions se complètent réciproquement sans pouvoir se remplacer. Quelques essais ont pourtant été faits dans cette voie : la matière ne serait que l'une des formes du mouvement ; mais nous ne pouvons comprendre de mouvement sans mobile, de force sans point d'application.

Laissant donc de côté cette théorie insoutenable, nous voyons que toutes les hypothèses qui ont été émises sur la constitution de la matière peuvent se rapporter à deux groupes, la matière continue ou la matière discontinue.

1° *Matière continue.* — Cette théorie n'est qu'une transformation de la théorie dynamique. L'univers est rempli d'une matière primordiale, identique en tous ses points et animée de mouvements ondulatoires. Ces mouvements de phases différentes sont la cause de la différenciation de la matière. Cette matière est parfaitement élastique, l'élasticité étant définie le rapport des vitesses de deux points juxtaposés (Dellingshausen).

La densité absolue de la matière primordiale est nulle ; la densité relative des corps est le rapport de leurs mouvements intérieurs, ou, dans le cas des

gaz parfaits, le rapport des durées des vibrations calorifiques.

Ces différents mouvements interfèrent entre eux en se détruisant en certains points. Il y a donc des points à l'état de repos, véritables points nodaux.

La principale difficulté de cette théorie consiste à rendre compte de la forme extérieure des corps. On est conduit à admettre une réflexion des ondes du mouvement au point qui doit constituer la surface du corps. Quelles sont les causes de cette réflexion? C'est ce que les auteurs ne précisent point.

Une autre difficulté réside en ce fait : si les corps tels que nous les voyons ne sont que des forces appliquées à une matière uniformément répandue, comment ne voyons-nous jamais la transformation de la force en matière, ou réciproquement?

Une autre variante de cette théorie consiste à se représenter la matière comme unique, uniformément répandue, mais avec des différences de condensation. C'est l'hypothèse de Descartes. Au fond cette hypothèse est identique à la précédente; pour que la matière puisse présenter des différences de condensation, il faut que des forces agissent sur elle avec des maximum d'intensité en certains points; nous revenons ici à la théorie précédente.

L'hypothèse de la matière unique, ne présentant que des différences de condensation, s'est encore présentée sous une autre forme. Au commencement du siècle, Prout, ayant remarqué que les poids atomiques étaient des multiples par des nombres entiers de celui de l'hydrogène, supposa que les différents corps réputés simples ne sont que des produits de

condensation de l'hydrogène, le nombre qui exprime la condensation étant précisément représenté par le poids atomique. M. Stas a réduit à néant cette hypothèse, en montrant par des mesures exactes que le principe invoqué par Prout était erroné.

M. Dumas, en comparant entre eux les poids atomiques des corps simples d'une même famille, a été conduit à des rapprochements fort ingénieux. Si nous considérons la famille de l'oxygène, nous trouvons qu'ils peuvent être représentés ainsi :

$$\begin{array}{cccccc} a = 8 & O = 8 & S = 16 & Se = 40 & Te = 64 \\ d = 8 & a & a + d & a + 4d & a + 7d \end{array}$$

De même pour la famille du potassium

$$\begin{array}{cccccc} a = 7 & \text{Lithium} = 7 & \text{Sodium} = 23 & \text{Potassium} = 39 \\ d = 2 + 8 & a & a + d & a + 2d \end{array}$$

Celle du magnésium donnerait :

$$\begin{array}{cccccc} a = 12 & \text{Mag.} = 12 & \text{Calc.} = 20 & \text{Stront.} = 44 & \text{Bar.} = 68 \\ d = 8 & a & a + d & a + 4d & a + 7d \end{array}$$

Ces rapprochements et d'autres analogues avaient conduit M. Dumas à un rapprochement ingénieux. De même que les radicaux d'une même série homologue de la chimie organique ne diffèrent que par un certain nombre de fois CH^2 , et leur poids moléculaire par un certain multiple de 14, de même on peut supposer les métaux eux-mêmes formés par addition à un certain nombre de radicaux primordiaux d'une même espèce de matière ne différant que par son mode de condensation.

Récemment M. Norman Lockyer, s'appuyant sur les variations que présentent les spectres des métaux à mesure que la température augmente, les a considérées comme la preuve d'une dissociation de ces métaux, et, ayant constaté la coïncidence d'un certain nombre de raies courtes dans les spectres de divers métaux, il en conclut que, parmi les produits de cette dissociation, il en était un certain nombre qui se retrouvaient dans les divers métaux, et produisaient les raies communes. Son hypothèse, qui revient à la polymérisation d'une matière unique ou à la combinaison de semblables polymères avec une autre espèce de matière, indique que l'on devrait trouver des raies communes dans les séries de métaux que nous avons rapportées plus haut, ce que l'expérience ne vérifie pas. Ajoutons, du reste, que ces coïncidences paraissent tenir à des impuretés ou à des rapprochements inexacts. M. Tholon, avec un spectroscopie d'une dispersion énorme, a pu en réfuter un certain nombre.

L'hypothèse de l'unité de la matière, si séduisante en théorie, est encore adoptée par d'autres chimistes. Dans une note récente, M. Berthelot s'exprime ainsi :

« Peut-être sa découverte implique-t-elle celle de cette autre fonction, plus générale, qui comprendrait tous les corps simples dans une équation commune, réduisant leurs états divers aux formes multiples et prévues d'une matière unique en principe, mais différenciée par le mode de groupement de ses parties et par la nature des mouvements dont elles sont animées. » (*Comptes rendus*, t. XC, p. 1513.)

2^e *Matière discontinue.* — La notion de la matière discontinue est fort ancienne. Elle a été conçue par les philosophes grecs. Empédocle (460 ans avant J.-C.) admet que les corps, tels que l'observation nous les présente, sont composés d'une multitude de particules très-petites, indivisibles et insécables, qui sont les véritables éléments des corps de la nature. Leucippe, de son côté, avait émis l'opinion que les corps étaient formés de points matériels nommés atomes. Selon Démocrite, « ils se meuvent perpétuellement de par leur nature même; la force qui les anime agit fatalement. Ils ne diffèrent point par leur essence, nous dirions aujourd'hui par leur qualité chimique, mais bien par leurs dimensions, car ils ont une étendue sensible; ils diffèrent par leur forme. Lourds, ils tombent dans les profondeurs de l'espace; plus légers, ils s'élèvent dans l'air. Les uns ont une surface lisse, d'autres présentent des aspérités, des dards, des crocs. Le mouvement qui les entraîne les met naturellement en rapport, sans qu'ils s'attirent réciproquement; tantôt il les agglomère, tantôt il les sépare; c'est ainsi que toutes choses se forment ou se détruisent. Limités dans leur étendue et par leur surface, ils ne sauraient se confondre avec le milieu où ils se meuvent. Ce milieu, c'est le vide. » (Wurtz, *Théorie atomique*.) Telle était la conception que les anciens se faisaient de la matière, conception séduisante, mais entièrement hypothétique. Nous ne sommes guère plus avancés aujourd'hui; ces hypothèses ont pris un caractère de probabilité depuis que l'on a vu qu'elles pouvaient rendre compte de la plupart des faits que nous observons, mais elles ne

sont pas démontrées et ne sont pas susceptibles de l'être.

La conception des atomes a, du reste, subi quelques modifications en rapport avec le développement de nos connaissances; au lieu d'admettre que ces atomes sont séparés entre eux par des espaces vides, nous admettons que ces espaces sont remplis par une matière dont l'essence nous est inconnue, et que l'on nomme l'éther. Ici, nous pouvons répéter pour l'éther ce que nous avons dit de la matière : l'éther est-il continu, est-il discontinu? Les deux hypothèses ont été soutenues, mais Cauchy a montré que le calcul rendait compte, avec la plus grande exactitude, des phénomènes lumineux en supposant l'éther discontinu; il a même été conduit à admettre que les distances intermoléculaires sont plus petites, mais du même ordre de grandeur, que les longueurs d'onde.

L'existence de l'éther est corrélatrice de la discontinuité de la matière. La démonstration absolue de l'une entraînerait celle de l'autre. Fizeau a institué l'expérience suivante, pour se rendre compte de l'existence de l'éther. Il fait traverser à deux rayons lumineux provenant de la même source deux tubes pleins d'eau, puis il fait interférer ces rayons lumineux; il fait ensuite écouler l'eau dans les tubes, de façon que le courant d'eau marche dans le sens de la propagation de la lumière dans le premier tube, en sens inverse dans le second; il voit alors se déplacer les franges. Cette expérience montre que le corps vibrant se déplace avec le corps matériel, c'est-à-dire permet de conclure à l'existence de l'éther.

Les anciens se représentaient les atomes comme des corps ayant des dimensions, une forme et un poids. Ils supposaient, et telle est l'origine du mot *atome*, que cette particule n'était plus divisible. La notion de l'atome a subi plusieurs modifications. Newton (1), reprenant une idée émise déjà par Leucippe, Démocrite et Lucrèce, supposait les atomes durs, incompressibles, parfaitement élastiques. Il en avait déduit une limite de compressibilité de la matière qui serait atteinte lorsque les atomes seraient en contact, c'est-à-dire, pour les gaz parfaits, quand ils seraient comprimés au $\frac{1}{729}$ de leur volume à la pression ordinaire. D'après cette théorie, la vitesse du son doit augmenter avec la pression du gaz, ce qui est contraire à l'expérience; de plus, Natterer a montré que l'air peut être réduit à un volume environ 2,000 fois plus petit que celui qu'il occupe à la pression ordinaire.

Boscovich ne considérait au contraire l'atome que comme un centre de forces, l'atome n'avait plus de dimensions. Cette manière de comprendre la dernière particule des corps est fort commode, lorsque l'on veut faire entrer dans le calcul des données qui leur sont relatives.

Il est encore une théorie que je ne peux passer sous silence : c'est celle qu'a émise au commencement de ce siècle Lesage, de Genève. Il suppose qu'autour de chaque atome se meuvent, à des distances énormes et avec une vitesse inouïe, un grand nombre de particules qui poussent les atomes en

(1) Voir plus loin, page 28.

tous sens et se neutralisent par conséquent : si nous mettons deux corps en présence, les particules émises sur la ligne droite par les deux corps seront de sens contraire et se neutraliseront. Les molécules qui agissent en sens contraire, ne rencontrant plus d'antagonistes, pousseront donc les deux corps l'un vers l'autre; il a montré que cette hypothèse rend très-bien compte de ce fait, que l'attraction est inversement proportionnelle au carré des distances. Pour arriver à la seconde loi, celle du produit des masses, Lesage a dû supposer que l'atome présentait une ouverture à son centre : de là l'hypothèse des « atomes troués ».

De la même façon que les idées fortes, mais nécessairement un peu vagues, des philosophes anciens, trouvèrent de nos jours une expression scientifique et précise dans la théorie atomique de Dalton; de même la notion ingénieuse des tourbillons de Descartes reprit faveur dans ces dernières années, lorsqu'on vit qu'elle pouvait, avec l'appui des calculs savants de Helmholtz, revêtir une forme séduisante de simplicité. Ce qui fait le succès de la théorie des tourbillons, c'est qu'elle ne fait pas intervenir la dureté infinie des atomes; de plus, elle s'accommode fort bien de l'absence du vide, et, depuis Aristote, on peut dire que les physiciens ont eu encore plus horreur du vide que la nature elle-même.

Helmholtz avait analysé, en 1858, les conditions d'équilibre des anneaux-tourbillons, c'est-à-dire d'un mince anneau de liquide dont chaque molécule est animée d'un mouvement de rotation autour de l'anneau dans un plan perpendiculaire à celui de cet

anneau. Il a montré que, s'il n'existe pas de frottements extérieurs, un pareil système se maintiendra indéfiniment en équilibre; il pourra se déformer, se déplacer, sans que la connexion de ses parties puisse être rompue.

Pour donner une idée de ces singuliers tourbillons, je rappellerai le mouvement que prennent dans un air calme les couronnes d'hydrogène phosphoré.

Sir William Thomson (1) se représente les atomes par des mouvements analogues aux tourbillons : « Le seul prétexte qui semble justifier les suppositions monstrueuses de fragments de matière infiniment durs et infiniment rigides, fragments de matière dont quelques-uns des chimistes les plus éminents ne craignent pas d'affirmer témérairement l'existence comme une hypothèse probable, c'est l'argument de Lucrèce et celui de Newton : une telle supposition semble nécessaire, pour rendre compte de l'inaltérabilité de qualités des différentes sortes de matière. Mais Helmholtz a prouvé qu'il y a une inaltérabilité absolue de qualités dans le mouvement de toute partie de liquide (supposé parfait), où l'on a excité une première fois ce qu'il appelle la *Wirbelbewegung*. »

Je tenais à terminer par cet exemple pour montrer que les hypothèses de matière continue ou discontinue ne font qu'un en réalité. Il n'y a qu'une différence de forme dans l'exposition, mais la conception est toujours la même : elle dérive de ce fait

(1) *Philosophical Magazine*, t. XXXIV, p. 45, 1867.

que la matière présente des différences de densité et de consistance. Que l'on appelle atome, concamération, centre de forces, maximum de condensation, atomes de vibrations, ces points où la matière nous apparaît; que l'on considère comme le vide parfait, l'éther, ou une matière primordiale raréfiée, l'espace qui sépare ces divers points, le résultat est le même; nous avons donc le droit de choisir celle de ces représentations qui conduira à l'expression la plus simple des lois de la nature. Nous choisirons l'hypothèse atomique, c'est-à-dire nous considérerons les corps comme formés de particules élémentaires maintenues à une certaine distance les unes des autres. Ces particules élémentaires sont toutes semblables entre elles, et sont les plus petites que nous puissions concevoir. Mais la chimie nous apprend qu'un corps composé est parfaitement homogène dans toute son étendue; nous devons donc admettre que toutes ses particules sont semblables, et cependant nous voyons qu'elles sont composées elles-mêmes de substances hétérogènes.

C'est ainsi que nous sommes conduits à admettre des dernières particules de deux ordres; les unes d'ordre physique, les molécules; ce sont elles que nous avons désignées dans cet historique sous le nom d'atomes; mais ces molécules elles-mêmes nous apparaissent comme composées de particules de corps simples plus petites, ce sont les vrais atomes.

La molécule est donc la plus petite quantité d'un corps qui puisse exister à l'état libre.

L'atome est la plus petite quantité d'un corps simple que l'on puisse concevoir.

Les corps se présentent à nous sous divers états que l'on peut ranger sous trois chefs principaux : l'état solide, l'état liquide et l'état gazeux. Est-ce à dire qu'il n'existe pas d'intermédiaires? Certes non; entre les solides et les liquides existe un état intermédiaire, mal défini, que l'on a nommé état pâteux, où les corps gardent un certain temps la forme que l'on leur a donnée, pour la perdre ensuite, en prenant celle du vase qui les renferme. De même, entre l'état liquide et l'état gazeux se trouve un état particulier étudié par Andrews et Cagniard de Latour. Enfin les gaz, poussés à un état de raréfaction extrême, jouissent de propriétés spéciales qui justifient le nom d'état radiant qui leur a été donné. Ces divers états ne diffèrent que par le mode d'association des molécules; mais celles-ci sont identiques pour le même corps sous ces divers états. Ce qui le prouve, c'est la facilité avec laquelle les corps passent généralement d'un état à l'autre. Les molécules se rapprochent ou s'écartent; c'est une simple action physique.

Nous aurons donc à étudier la disposition qu'affectent ces molécules les unes par rapport aux autres; cette étude est du ressort de la physique et sera différente pour les divers états des corps; nous aurons ensuite à voir comment est formée une molécule considérée isolément, c'est-à-dire à discuter si les atomes y occupent des places déterminées, et à voir quelles sont les considérations qui pourront mener à la solution de cette question encore pres-

que inconnue. Nous terminerons par un exposé rapide des formules schématiques qui, si elles ne représentent la vraie structure de la molécule, nous permettent au moins de grouper et de représenter les réactions chimiques.

CHAPITRE II
ARRANGEMENT DES MOLECULES ENTRE ELLES
Nous avons été conduits à considérer les corps comme formés de molécules extrêmement petites et non résolubles en parties plus petites et identiques à elles-mêmes. Nous allons étudier maintenant la façon dont sont groupées ces molécules pour former les corps matériels.
Cette façon sera évidemment différente, selon que nous considérerons un corps solide, liquide ou gazeux. A poids égal, les gaz occupent un volume beaucoup plus grand que les liquides ou les solides; leurs molécules seront donc fort écartées, et les lois physiques relatives aux gaz nous montrent qu'elles sont à des distances telles, qu'elles n'agissent notablement pas les unes sur les autres. L'étude de l'air gazeux sera donc évidemment plus facile que celle des autres états physiques; aussi est-ce par les gaz que nous commencerons.
Les lois qui régissent les volumes des combinaisons gazeuses ont été découvertes par Gay-Lussac, qui les a formulées de la façon suivante: « Les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans

CHAPITRE II

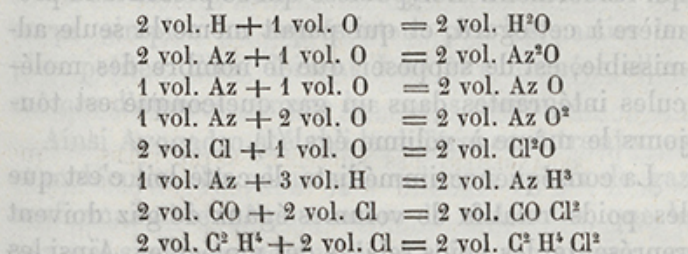
ARRANGEMENT DES MOLÉCULES ENTRE ELLES

Nous avons été conduits à considérer les corps comme formés de molécules extrêmement petites et non résolubles en parties plus petites et identiques à elles-mêmes. Nous allons étudier actuellement la façon dont sont groupées ces molécules pour former les corps matériels.

Cette façon sera évidemment différente, selon que nous considérerons un corps solide, liquide ou gazeux. A poids égal, les gaz occupent un volume beaucoup plus grand que les liquides ou les solides; leurs molécules seront donc fort écartées, et les lois physiques relatives aux gaz nous montrent qu'elles sont à des distances telles, qu'elles n'agissent sensiblement pas les unes sur les autres. L'étude de l'état gazeux sera donc évidemment plus facile que celle des autres états physiques : aussi est-ce par les gaz que nous commencerons.

Les lois qui régissent les volumes des combinaisons gazeuses ont été découvertes par Gay-Lussac, qui les a formulées de la façon suivante : « Les volumes des gaz qui se combinent sont entre eux dans

des rapports simples, et le volume de la combinaison formée se trouve de même dans un rapport simple avec la somme des volumes des gaz composants. »



Nous avons doublé exprès les nombres relatifs aux deux dernières combinaisons; car, si l'on remarque que la plus petite quantité d'un gaz composé, formé avec ses éléments, correspond toujours à 2 volumes, on voit que l'on ne peut faire entrer en réaction 1 volume de CO ou 1 volume de C²H⁴, à moins d'introduire la notion de volumes fractionnaires des corps simples.

En 1811, Amedeo Avogadro, reprenant et rectifiant l'hypothèse des atomes que Dalton avait déjà appliquée à la chimie à propos des relations de poids, admit qu'il existait un rapport simple entre les volumes des gaz et le nombre de molécules qu'ils renferment; c'est lui qui le premier admit des particules de deux ordres, l'atome et la molécule, qu'il nomma molécule intégrante : « Les rapports des quantités de substances dans les combinaisons ne paraissent pouvoir dépendre que du nombre relatif des molécules (atomes) qui se combinent et de celui

des molécules composées qui en résultent. 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 paraît même la seule admissible, est de supposer que le nombre des molécules intégrantes dans un gaz quelconque est toujours le même à volume égal (1). »

La conséquence immédiate de cette loi, c'est que les poids relatifs de volumes égaux de gaz doivent représenter les poids relatifs des molécules. Ainsi les densités des gaz simples sont exprimées par les mêmes nombres que les équivalents. Les poids des molécules de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote, seront exprimés par les rapports des densités, c'est-à-dire par les nombres 1, 15, 13. Si l'on calcule de même les poids moléculaires des corps composés, on trouve des nombres deux fois plus forts que leur densité rapportée à l'hydrogène. Ainsi :

			Densités expérimentales,
H ² O	Eau	= 2 + 15 = 17	9
Az H ³	Ammoniaque	= 3 + 13 = 16	8,5 (2)

Avogadro fait encore remarquer que :

1 vol. de vapeur d'eau représente 1 vol. H + $\frac{1}{2}$ vol O
1 molécule d'eau contient donc 1 moléc. H + $\frac{1}{2}$ mol. O

(1) *Journal de Physique*, 1811, p. 29.

(2) Nous avons rapporté ces exemples avec les nombres admis à cette époque.

de même :

1 vol. d'ammoniaque représente 1 vol. $\frac{1}{2}$ H + $\frac{1}{2}$ vol. Az
1 molécule d'ammoniaque contient 1 mol. $\frac{1}{2}$ H + $\frac{1}{2}$ mol. Az (1)

On est donc conduit à dire que les molécules des corps simples ne représentent pas les parties les plus petites. Elles doivent donc être formées elles-mêmes d'atomes, comme les corps composés.

Ainsi Avogadro a établi la différence entre atomes et molécules, il a admis que volumes égaux de gaz renfermaient le même nombre de molécules, que le gaz soit simple ou composé, et a fait remarquer que le poids moléculaire relatif peut être déduit des densités.

Ampère (2), dans un mémoire sur lequel j'aurai l'occasion de revenir à propos de la forme de la molécule, a émis, trois années plus tard, des idées analogues. Il considère de même des unités de deux ordres, la particule (nous dirions molécule), unité d'ordre physique, et la molécule (ce que nous appelons atome), unité d'ordre chimique : « Il est un autre moyen de connaître ces formes, c'est de déterminer, par le rapport des composants d'un corps, le nombre des molécules qui se trouvent dans chaque particule du corps. Je suis parti pour cela de la supposition que, dans le cas où les corps passent à l'état de gaz, leurs particules seules sont séparées et écartées les unes des autres par la force expansive du calorique

(1) C'est pour ne pas introduire de volumes fractionnaires que nous avons rapporté plus haut tous les composés à deux volumes de vapeur.

(2) *Ann., Chimie et Physique* (1), t. XL, p. 43.

à des distances beaucoup plus grandes que celles où les forces d'affinité ou de cohésion ont une action appréciable, en sorte que ces distances ne dépendent que de la température que supporte le gaz, et qu'à des pressions et à des températures 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. »

Il n'y a là aucune idée nouvelle, c'est la loi d'Avogadro émise moins clairement et avec une confusion entre la cohésion et l'affinité, cette dernière n'ayant aucune action d'une molécule à une autre. Ampère établit ensuite, d'après des données géométriques peu acceptables, que chaque molécule doit renfermer au moins 4 atomes, ce que nous savons aujourd'hui ne pas être exact. C'est donc à Avogadro que revient l'honneur d'avoir formulé la loi qui porte justement son nom.

L'importance de cette loi n'échappera à personne. Le poids moléculaire d'un corps gazeux peut être déterminé, sinon d'une façon absolue, du moins par rapport à une unité quelconque, l'hydrogène, par exemple. Si, de plus, on connaît la composition centésimale de ce corps, on peut déterminer le nombre d'atomes contenus dans la molécule, puisque le poids moléculaire doit être égal à la somme des poids atomiques. Ainsi, les différents hydrocarbures de la série de l'éthylène offrent tous la même composition centésimale :

$$C = 85,72 \quad H = 14,28$$

Les densités de vapeur des différents corps de cette série nous permettent de suite d'attribuer à ces composés les formules suivantes :

	Composition		Densités de vapeur	Densités	
	C	H		Formules théoriques	
Méthylène (inconnu).				$C^2 H^2$	
Éthylène	85,72	14,28	0,9784 (Saussure)	$C^2 H^4$	0,969
Propylène			1,498 (Berthelot)	$C^3 H^6$	1,453
Butylène			1,926 (Faraday)	$C^4 H^8$	1,937
Amylène			2,68 Balard	$C^5 H^{10}$	2,422
			2,386 Frankland		

Ces formules sont, du reste, contrôlées par les transformations chimiques que l'on peut faire subir à ces corps.

Les hypothèses d'Avogadro et d'Ampère conduisent donc toutes deux à cette loi remarquable, que : volumes égaux de gaz ou de vapeurs renferment le même nombre de molécules.

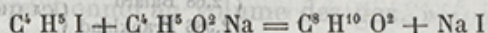
Mais, pour pouvoir nous appuyer avec confiance sur cette loi, il faut démontrer qu'elle est générale et que les exceptions que l'on a signalées ne sont qu'apparentes.

Les poids moléculaires des corps ont été déduits de leurs réactions chimiques, et les densités ont été déterminées expérimentalement. Le désaccord entre ces deux nombres peut provenir d'une erreur dans la détermination de l'un ou de l'autre de ces nombres.

Considérons d'abord certains cas où l'erreur provient de la détermination chimique du poids moléculaire.

1° L'éther était envisagé comme de l'alcool moins de l'eau, formule impossible à écrire dans la notation dont nous nous servons habituellement, mais qui,

avec l'ancienne notation en équivalents ($C=6, O=8$), était représentée par $C^4 H^5 O$. La densité de vapeur conduisait à la formule $C^8 H^{10} O^2$, double de la précédente. Par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'éthylate de sodium ou de l'alcool sur l'acide sulfovinique, M. Williamson obtint de l'éther; or, la réaction devait s'écrire ainsi :



réaction qui fut bientôt confirmée par la découverte d'éthers mixtes où les molécules d'alcool, mises en présence, étaient différentes. La formule des corps ainsi formés ne pouvait recevoir qu'une seule interprétation. Ainsi se trouvait confirmée la formule double assignée à l'éther par sa densité de vapeur.

2° Kolbe et Frankland, en traitant l'iodure d'éthyle $C^2 H^5 I$ par le zinc, enlevèrent l'iode à l'état d'iodure de zinc et obtinrent un corps qui répondait à la composition centésimale $C^2 H^5$ et qu'ils prirent pour l'éthyle. La densité de vapeur assigna à ce composé une formule double $C^4 H^{10}$ qui correspond à 2 volumes, et, en effet, l'étude chimique de ce composé montre que la formule doit être doublée.

Voilà des cas où la densité de vapeur a servi à rectifier le poids moléculaire de ces composés.

Le désaccord entre la densité de vapeur et le poids moléculaire peut encore provenir de la densité de vapeur elle-même.

Ainsi, les densités de vapeur conduisaient à un nombre trop faible pour les poids moléculaires des corps suivants : chlorhydrate d'ammoniaque, per-

chlorure de phosphore, calomel, acide sulfurique, bromhydrate d'amylène, hydrate de chloral, etc.

Les belles expériences de MM. Sainte-Claire Deville et Debray sur la dissociation de la vapeur d'eau, nous ont montré que, vers 2000°, la vapeur d'eau est véritablement formée d'oxygène et d'hydrogène, que l'on peut séparer en mettant à profit leur différence de diffusion. Or, nous savons que 2 volumes de vapeur d'eau renferment 2 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène. Si donc nous pouvions prendre la densité de la vapeur d'eau à 2000°, nous trouverions qu'elle n'est qu'une fraction de ce qu'elle serait à 100° par exemple.

De même le chlorhydrate d'amylène répond bien, à haute température (360°), à un mélange d'acide chlorhydrique et d'amylène; en effet, entre 150 et 180°, sa densité de vapeur correspond à son poids moléculaire; mais, à une température plus élevée, elle se dissocie en ses éléments; la recombinaison qui a lieu par le refroidissement n'est pas complète, et l'on obtient toujours une certaine quantité d'acide chlorhydrique et d'amylène libres, témoins de la dissociation qui a eu lieu à haute température.

De même, le perchlorure de phosphore a une densité de vapeur qui ne correspond pas à son poids moléculaire, mais est de moitié trop faible. Il y a ici une décomposition partielle en trichlorure de phosphore et chlore libre. M. Sainte-Claire Deville, ayant observé que la vapeur est verte (à cause du chlore mis en liberté), a eu l'idée de remplacer le chlore par le brome, en prenant le composé $P Cl^3 Br^2$ qui devait se décomposer de même en $P Cl^3 + Br^2$; il

obtient, en réalité, une vapeur rouge. Du reste, ces décompositions tendent vers une certaine limite, et s'arrêtent lorsque la tension du Cl^2 ou du PCl^3 dans le mélange est égale à celle de la dissociation du perchlorure de phosphore PCl^5 ; aussi, peut-on empêcher la dissociation du perchlorure de phosphore en déterminant sa densité de vapeur dans la vapeur de protochlorure de phosphore ou de chlore.

Prenons comme autre exemple le calomel. L'étude chimique du calomel lui assigne la formule $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$ correspondant à l'oxyde mercurieux $\text{Hg}^2 \text{O}$. La densité de vapeur de ce composé conduirait, au contraire, à la formule Hg Cl . Ce fait pourrait encore s'expliquer en supposant $\text{Hg}^2 \text{Cl}^2$ dédoublé en $\text{Hg Cl}^2 + \text{Hg}$, et, de fait, MM. Erlenmeyer et Lebel ont montré qu'en plongeant dans la vapeur de calomel une spirale de platine traversée par un courant d'eau froide, on condense sur ce tube du mercure métallique.

Comme dernier exemple, nous prendrons l'hydrate de chloral, combinaison définie et très-bien cristallisée d'eau et de chloral anhydre $\text{C}^2 \text{H Cl}^3 \text{O}$.

Sa densité de vapeur correspond, pour la détermination du poids moléculaire, à un nombre deux fois trop faible; ici encore, il y avait lieu de supposer dissociation en volumes égaux d'eau et chloral anhydre.

M. Troost, partant du principe dû à MM. Sainte-Claire Deville et Debray, et que nous avons rapporté plus haut, que la dissociation s'arrête lorsque la tension des composants dans le mélange a atteint une certaine valeur, a calculé que l'oxalate neutre de potasse ne doit plus fournir de vapeur d'eau à 79°

dans la vapeur d'hydrate de chloral sous une tension supérieure à 106 millimètres, si celle-ci renferme véritablement de la vapeur d'eau. M. Troost, ayant fait l'expérience, annonça que dans ces conditions l'oxalate de potasse perd encore une petite quantité d'eau. L'hydrate de chloral, seul de tous les corps connus, correspondait donc à 4 volumes de vapeur.

M. Wurtz reprit l'expérience dans la forme même où l'avait instituée M. Troost, et montra qu'à 79° l'oxalate de potasse cristallisé et sec ne perd pas d'eau dans la vapeur de l'hydrate de chloral lorsque sa tension dépasse 106 millimètres; bien plus, il montra que l'oxalate de potasse sec peut absorber une petite quantité d'eau dans l'atmosphère d'hydrate de chloral, pris sous une tension plus élevée que la valeur indiquée. Des expériences semblables, faites à 100°, ont conduit M. Wurtz aux mêmes conclusions.

M. Wurtz donna une autre preuve de la dissociation de l'hydrate de chloral. Il montra que la mise en présence des vapeurs d'eau et de chloral anhydre ne donne lieu à aucun dégagement de chaleur.

M. Berthelot (1), ayant trouvé, par une voie indirecte, que la combinaison du chloral anhydre et de l'eau, tous deux sous forme de vapeurs, dégage 1^{cal},48 à 1,98, a attribué le résultat négatif des expériences de M. Wurtz à l'imperfection de l'appareil employé. Il a conseillé de faire rencontrer les vapeurs dans un appareil à double enceinte, chauffé

(1) Berthelot, *Comptes-rendus*, 1879, II, p. 273.

lui-même par un courant de vapeur d'eau. Dans ces conditions la déperdition de chaleur devait être très-faible, et l'on devait constater une élévation de température, si les vapeurs d'eau et de chloral anhydre se combinaient. Or il n'en a rien été, d'après les dernières expériences de Wurtz, et tous les arguments mis en avant pour nier la dissociation de l'hydrate de chloral ont été, par conséquent, écartés un à un.

Nous voyons donc qu'aucune des exceptions apparentes à la loi d'Avogadro ne tient devant une discussion attentive des faits.

Les corps simples sont groupés en molécules au même titre que les corps composés : la seule différence est que les atomes compris dans la molécule sont tous identiques dans les corps simples, et différents dans les corps composés. Avogadro avait déjà émis l'hypothèse que la molécule du corps simple devait être formée de plusieurs atomes. Il fait remarquer que, volumes égaux de chlore et d'hydrogène s'unissant pour former un volume double d'acide chlorhydrique, si n est le nombre des molécules d'hydrogène, $2n$ sera celui des molécules d'acide chlorhydrique, et, comme chacune renferme au moins 1 atome d'hydrogène, il faut que la molécule d'hydrogène renferme au moins 2 atomes. Le même raisonnement s'applique au chlore, peut être étendu à l'azote, à l'oxygène, etc. De ce fait que les molécules de ces gaz sont formées de 2 atomes, il suit que leurs poids atomiques sont proportionnels aux poids moléculaires : de là la confusion introduite par Berzelius entre ces deux idées bien distinctes. En vain Gau-

din (1), dans un mémoire fort remarquable, appela l'attention sur cette confusion, montrant que, si, habituellement, les gaz simples sont formés de 2 atomes, il n'en est pas nécessairement ainsi; que, par exemple, le soufre libre est S_8 si l'hydrogène est H_2 , et même que le mercure à l'état de vapeur est Hg.

Le mémoire de Gaudin fut vite oublié, et la loi d'Avogadro, mal interprétée, fut une des graves objections opposées à la théorie atomique : « Les chimistes ont admis une autre hypothèse, mais celle-ci est en opposition avec les faits aujourd'hui connus; c'est que les gaz simples renferment, sous volume égal et dans les mêmes circonstances de température et de pression, le même nombre d'atomes. » (Regnault. *Cours de chimie*, t. III, p. 452.)

Nous pouvons du reste apporter un certain nombre d'arguments tirés de la chimie pure à l'appui de cette hypothèse que les corps simples, tels qu'ils existent réellement, c'est-à-dire à l'état de molécules, sont formés de plusieurs atomes.

Le cuivre même très-divisé attaque à peine l'acide chlorhydrique; l'hydrure de cuivre au contraire attaque vivement l'acide chlorhydrique; ici nous voyons l'affinité de l'hydrogène pour l'hydrogène s'ajouter à celle du cuivre pour le chlore, et déterminer ainsi la réaction. M. Berthelot a récemment proposé une autre interprétation de ce phénomène : « L'hydrure de cuivre, dit-il, est formé avec absorption de chaleur; il n'est donc pas étonnant qu'il soit attaqué à

(1) *Ann. Ch. et Phys.*, 2^e série, t. LII.

froid par l'acide chlorhydrique, alors que le cuivre ne l'est pas. »

Mais nous ne pouvons concevoir une combinaison de deux atomes donnant lieu à une absorption de chaleur, et ce fait mérite d'être étudié de plus près.

Dans toute réaction chimique, il se passe des transformations nombreuses dans les mouvements atomiques, pour passer du premier état d'équilibre au second; nous ne pouvons constater expérimentalement que la somme algébrique de ces actions; c'est à nous à chercher, par le raisonnement, quels sont les systèmes de forces qui peuvent avoir donné lieu au résultat final constaté; or, d'après la théorie des gaz que nous allons exposer, les combinaisons chimiques impliquant le rapprochement des diverses particules des corps donnent lieu à un dégagement de force vive, c'est-à-dire de chaleur. Si donc nous trouvons que la quantité de chaleur que renferme l'hydrure de cuivre est plus forte que celle que renferment isolément le cuivre et l'hydrogène, ceci nous montre seulement que la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène et du cuivre est plus faible que celle qui est nécessaire pour rompre la combinaison du cuivre avec le cuivre et de l'hydrogène avec l'hydrogène.

Dans le même ordre d'idées, M. Brodie a démontré que la réduction des peroxydes par l'eau oxygénée peut s'expliquer par l'affinité de l'oxygène pour l'oxygène.

Enfin, cette notion que la molécule d'hydrogène libre est H^2 , nous permet de concevoir facilement la différence de propriétés chimiques qui existe entre

l'hydrogène naissant et l'hydrogène à l'état de gaz.

Un certain nombre de corps simples, l'arsenic, le phosphore, le soufre, présentent des densités de vapeur que l'on qualifiait d'« anormales » lorsque l'on se reportait à cette loi que les poids atomiques sont proportionnels aux densités de vapeur. Ces densités nous montrent simplement que la molécule de l'arsenic et du phosphore sont formées de 4 atomes, celle du mercure d'un seul atome.

Du reste, la complication de la molécule des corps simples est variable avec la température. Ainsi, à 500°, la vapeur de soufre correspond à la formule S_6 , tandis que vers 1000° elle se détend peu à peu pour venir à l'état de S_2 .

M. Victor Meyer et M. Crafts ont démontré récemment que la molécule de l'iode étant I_2 à la température de 250°, correspondait à I à une température plus élevée.

Les corps simples peuvent donc exister sous des modifications polymères aux diverses températures; ne voyons-nous pas du reste exister à la température ordinaire et l'oxygène O_2 et son polymère O_3 , l'ozone?

Nous venons de voir comment les lois de Gay-Lussac et l'hypothèse d'Avogadro et d'Ampère, vérifiée par l'expérience, peuvent nous conduire à déterminer le poids relatif des molécules; nous devons maintenant aller plus loin, et nous demander si l'on ne pourrait pas calculer leur poids absolu et leur volume, ou, ce qui revient au même, leur nombre dans l'unité de volume.

Nous ne parlons que pour mémoire d'une hypothèse formulée par Newton, au sujet de la transmission du son dans l'air, et qui donnerait le rapport de l'espace occupé par les molécules à celui qui les entoure. L'analyse mathématique lui fournissait, pour la vitesse du son dans l'air, une valeur plus faible de $\frac{1}{9}$ que celle qui est donnée par l'expérience. (Laplace devait plus tard expliquer cette divergence en introduisant dans le calcul l'élévation de température produite par la compression de l'air dans les ondes condensées.) Newton pensa tourner la difficulté d'une façon très-singulière, et qui, si elle eût été correcte, eût mené à une évaluation du rapport entre la grosseur des molécules et leur distance. Il supposa que les molécules d'air étaient dures et incompressibles, et que leur distance à la pression ordinaire était égale à neuf fois leur diamètre. Le son se propageant instantanément dans l'atome incompressible, et avec la valeur calculée dans le reste de l'espace, la vitesse totale devenait ainsi égale à celle que donne l'expérience.

Nous avons déjà montré plus haut que l'opinion formulée par Newton était inacceptable.

Nous sommes obligés ici d'entrer dans quelques détails sur la manière dont on comprend aujourd'hui la constitution physique des gaz, qui se rattache directement à la théorie mécanique de la chaleur. Nous laissons de côté la théorie qui consistait à regarder les gaz comme formés de molécules libres, se repoussant mutuellement, pour exposer la théorie émise par Bernouilli et développée surtout par Krönig, Clausius, Clerk Maxwell et Oscar Meyer.

Bernouilli admettait que les molécules gazeuses sont isolées les unes des autres et animées de mouvements *oscillatoires*, en vertu desquels elles se rencontrent, se choquent, et choquent également la paroi, ce qui produit la force élastique du gaz.

Krönig introduisit le premier l'hypothèse que les molécules gazeuses, au lieu d'osciller, se propagent en ligne droite jusqu'à ce qu'elles rencontrent, soit la paroi, soit une autre molécule; c'est à ce mouvement qu'il donne le nom de mouvement de translation. C'est ce mouvement qui constitue la chaleur; il serait nul pour $T=0$.

Clausius, tout en admettant ce mouvement de translation, fit remarquer que l'on devait de plus admettre un mouvement de rotation; car, dans le choc de deux sphères, à moins que le choc ne soit normal, il se produit toujours une rotation. Il fit de plus remarquer que la quantité de force vive ainsi déterminée était trop faible pour rendre compte de la chaleur totale du corps. Il faut donc admettre une nouvelle sorte de mouvement, mouvement intérieur à la molécule, c'est-à-dire dont seront animés les atomes du corps.

Ces deux mouvements sont solidaires l'un de l'autre. Supposons en effet les molécules sans mouvement de translation et ne possédant que le mouvement intérieur. Le mouvement de translation prendra naissance, puisque deux molécules contiguës se repousseront grâce au mouvement de leurs atomes, et ceux-ci éprouveront une diminution de force vive correspondante.

Réciproquement, si un certain nombre de molé-

cules douées d'un mouvement de translation n'étaient soumises à aucun mouvement de leurs parties constituantes, celui-ci naîtrait bientôt du choc des molécules entre elles et contre les parois fixes. Ce n'est que quand tous les mouvements qui peuvent se produire auront entre eux un certain rapport, dépendant de la constitution de la molécule, qu'ils ne pourront plus s'accroître ou se diminuer mutuellement.

Il y a par conséquent, pour un même gaz à l'état d'équilibre, un rapport constant entre la force vive intérieure à la molécule et la force vive de translation. On peut donc raisonner uniquement sur la force vive extérieure, sauf, pour avoir la force totale, à multiplier celle-ci par un facteur constant pour chaque gaz ; autrement dit, faisant abstraction des mouvements intérieurs, on peut considérer les molécules comme des corps parfaitement élastiques.

En partant de cette hypothèse sur la constitution des gaz, on peut retrouver les lois relatives au gaz, ce qui la vérifie à posteriori. Ainsi, la pression sur une paroi solide est mesurée par la somme des chocs moléculaires contre cette paroi :

1° La vitesse des molécules restant constante, la pression est inversement proportionnelle au volume de la masse gazeuse ; c'est la loi de Mariotte.

2° Le volume restant le même, la pression est directement proportionnelle à la force vive du mouvement de translation. Or la loi de Gay-Lussac nous apprend que la pression d'un gaz sous volume constant est proportionnelle à la température, comptée à partir de -273° , c'est-à-dire du zéro absolu, et que nous appellerons température absolue. Or nous avons dé-

montré plus haut que la force vive de translation est pour un même gaz dans un rapport très-simple et constant avec la force vive totale. Rapprochant cet énoncé du précédent, nous voyons que la force vive du gaz est proportionnelle à la température absolue, ce qui nous permet de considérer le mouvement des molécules gazeuses comme identique au mouvement calorifique. Nous verrons un peu plus loin que Clausius a pu déduire de ces notions que la chaleur spécifique des gaz parfaits, sous volume constant, est identique pour tous les gaz.

Pour que les données précédentes soient rigoureusement applicables, il faut que les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, sur lesquelles elles s'appuient, le soient également; c'est-à-dire que l'on ait à faire à un gaz parfait. Ceci nécessite :

1° Que l'espace occupé réellement par les molécules du gaz soit négligeable, par rapport à l'espace total occupé par le gaz;

2° Que la durée du choc, c'est-à-dire le temps qu'emploie une molécule lorsqu'elle en choque une autre ou une paroi fixe, soit négligeable comparée au temps qui s'écoule entre deux chocs;

3° Que les molécules n'exercent pas d'action l'une sur l'autre; ce qui implique que, dans leur position moyenne, les molécules doivent être à une distance plus grande que leur sphère d'action, et que le temps où elles sont assez près pour agir l'une sur l'autre est négligeable par rapport au temps où elles sont plus éloignées.

Or on sait que la loi de Mariotte et la loi de Gay-Lussac ne sont que des lois approchées; des pertur-

bations de ces lois, Van der Waals a pu déduire l'espace occupé réellement par les molécules, mais les moyens par lesquels il est arrivé à ces conclusions sont trop surchargés d'hypothèses pour qu'il nous paraisse utile de les reproduire ici. Je tiens cependant à montrer, par un exemple, comment on peut, par le calcul, se faire une idée de la grandeur des mouvements moléculaires dont nous avons admis l'existence comme probable ; nous verrons que la traduction mathématique des hypothèses que nous avons admises précédemment nous permettra de prendre une notion de la vitesse du mouvement moléculaire et du chemin parcouru réellement par les molécules. Nous allons d'abord chercher l'expression de la pression des molécules gazeuses contre les parois de l'enveloppe.

Comme la forme du vase importe peu, nous la choisirons la plus favorable à notre analyse, c'est-à-dire, nous prendrons un vase très-plat terminé par deux faces planes parallèles, assez rapprochées pour que leur distance soit négligeable par rapport aux autres dimensions du vase. Nous pouvons donc ne pas tenir compte du choc contre les parois latérales du vase, et admettre que chaque molécule se meut en ligne droite jusqu'à ce qu'elle rencontre une autre molécule ou une des parois du vase.

Si le gaz est parfait, nous pouvons introduire quelques simplifications ; le nombre des chocs contre les parois ne sera pas changé si l'on admet que les molécules ne se rencontrent pas, et se meuvent en ligne droite jusqu'à ce qu'elles rencontrent l'une des parois. Enfin, nous ne savons pas, il est vrai, si la

réflexion de ces molécules suit la loi de la réflexion des corps élastiques; mais, d'après les règles de la probabilité, nous pouvons admettre qu'il y a autant de molécules qui se réfléchissent suivant une ligne donnée qu'il y en a qui tombent suivant cette ligne. En un mot, rien ne sera changé si nous admettons que ces molécules se réfléchissent suivant les lois ordinaires de la réflexion (1).

Ces principes une fois posés, il est facile de déterminer combien de fois une molécule choquera la paroi pendant l'unité de temps. Soit h la distance des deux parois, θ l'angle que fait la direction du mouvement avec la normale; $\frac{h}{\cos \theta}$ sera la longueur du chemin décrit d'une paroi à l'autre; par suite, si l'on représente par u la vitesse moyenne de la molécule,

$$\frac{u \cos \theta}{2 h}$$

représentera le nombre des chocs contre les parois.

Quant à la direction du mouvement, il est évident que toutes les directions sont également fréquentes; aussi le nombre des molécules qui tombent dans l'espace angulaire compris entre θ et $\theta + d\theta$ est au nombre total n comme la surface de la zone sphérique comprise entre θ et $\theta + d\theta$ est à la sphère; donc ce nombre sera :

$$\frac{n 2 \pi \sin \theta d\theta}{2 \pi} = n \sin \theta d\theta,$$

(1) Cette hypothèse, admise par Clausius, n'est pas évidente; en effet, dans la réfraction, il peut tomber un certain nombre de rayons en dehors de l'angle limite, tandis qu'il ne saurait en émerger suivant cette direction.

et le nombre total produit dans cette direction est

$$\frac{n u}{2 h} \cos \theta \sin \theta d \theta.$$

L'intensité du choc sur la paroi est représentée par la composante perpendiculaire à cette paroi, la composante parallèle n'influant pas. Or la molécule qui a choqué la paroi perd une vitesse normale $u \cos \theta$ et acquiert en sens contraire une vitesse égale ; la paroi lui a donc fait perdre une vitesse totale $2 u \cos \theta$, et, représentant par m la masse de la molécule, $2 m u \cos \theta$ représente la quantité du mouvement communiquée par la paroi.

La totalité des molécules qui tombent dans l'espace compris entre θ et $\theta + d\theta$ agissant de même, la quantité de mouvement communiquée à ces molécules sera :

$$\frac{m n u^2}{h} \cos^2 \theta \sin \theta d \theta.$$

En intégrant cette expression entre $\theta = 0$ et $\theta = \frac{\pi}{2}$ on aura la quantité de mouvement que la paroi communique à toutes les molécules pendant l'unité de temps, savoir :

$$\frac{m n u^2}{3 h}.$$

Si la paroi est mobile, pour qu'elle ne soit pas repoussée, il faudra supposer une pression égale sur l'autre face. Or, la quantité de mouvement que peut produire une force pendant l'unité de temps étant

l'expression même de la grandeur de cette force, nous pouvons admettre que l'expression précédente représente la pression sur la surface d ; donc la pression p sur l'unité de surface sera :

$$p = \frac{n m u^2}{3 \alpha h}.$$

Or le produit αh représente la capacité du vase, soit v et l'expression devient :

$$p = \frac{n m u^2}{3 v}.$$

Cette expression peut s'écrire :

$$\frac{3}{2} p v = \frac{n m u^2}{2}.$$

Le second membre représente alors la force vive du mouvement de translation du gaz; or on sait, d'après les lois de Mariotte et de Gay-Lussac, que

$$p v = T + \text{const.},$$

T étant la température absolue du gaz.

Donc

$$\frac{n m u^2}{2} = T + \text{const.},$$

ce qui établit, comme nous l'avons dit plus haut, que la force vive de translation est proportionnelle à la température absolue. Ces équations peuvent nous permettre de calculer u , c'est-à-dire la vitesse de translation.

Le produit $n m$ représente la masse totale du gaz, soit q son poids :

$$n m = \frac{q}{g},$$

d'où l'on tire :

$$u^2 = \frac{3 g p v}{\rho}$$

Prenons comme unités, de longueur 1 mètre, de poids 1 kilogramme, de pression 1 atmosphère qui correspond à 1033 kilog. ; v sera dans le cas de l'air 0^m, 733, et dans le cas d'un gaz quelconque $\frac{0,773}{\rho}$, ρ étant la densité à 0° et à la température absolue T , $\frac{0,773 T}{\rho 273}$.

On aura donc :

$$u^2 = \frac{3 \times 9,80896 \times 1033 \times 0,773 T}{273 \rho}$$

$$u = 485^m \sqrt{\frac{T}{273 \rho}}$$

Pour $T = 273$; et remplaçant ρ par les densités des gaz on trouve :

pour l'oxygène	461 mètres
— l'azote	492 —
— l'hydrogène	1844 —

Ces nombres représentent les vitesses moyennes qui donnent pour toutes les molécules ensemble la même force vive que les vitesses réelles; mais il est possible que ces dernières s'écartent notablement de ces valeurs moyennes.

Enfin cherchons encore au moyen des équations trouvées plus haut quel est le rapport de la force vive du mouvement de translation à la force vive totale du gaz, c'est-à-dire à la chaleur contenue dans ce

gaz ; nous prendrons comme unité de chaleur l'unité mécanique de force vive A ; il nous suffira de diviser la quantité de chaleur rapportée à l'unité habituelle par A ; soit H la quantité de chaleur ainsi déterminée, soit c la chaleur spécifique sous volume constant ou *vraie* capacité calorifique. La quantité de chaleur contenue dans une masse q de gaz sera :

$$H = \frac{q c}{A} T,$$

Nous allons transformer cette expression.

La quantité de chaleur que l'on doit communiquer à la masse q de gaz pour élever sa température de dT et son volume de dv est :

$$\frac{q c}{A} dT + p dv,$$

le premier terme représentant l'accroissement de la chaleur contenue dans le gaz, et le second la chaleur consommée par le travail. Si la pression est constante, d'après la loi de Gay-Lussac, $\frac{dv}{dT}$ est déterminé, et nous pouvons écrire :

$$\frac{dv}{dT} = \frac{v}{T} \quad dv = \frac{v}{T} dT.$$

En représentant par c' la chaleur spécifique sous pression constante, nous pourrions représenter par $\frac{q c'}{A} dT$ toute la quantité de chaleur communiquée au gaz, d'où :

$$\frac{q c'}{A} dT = \frac{q c}{A} dT + p dv,$$

et remplaçant $d v$ par sa valeur :

$$\frac{q c'}{A} dT = \frac{q c}{A} dT + \frac{p v dT}{T}$$

d'où enfin :

$$\frac{q (c-c')}{A} T = p v.$$

En combinant cette équation avec celle qui nous donnait la valeur de H, on obtient :

$$H = \frac{c}{c-c'} p v.$$

Or nous avons trouvé précédemment, pour la force vive du mouvement de translation, que nous désignerons par K :

$$K = \frac{3}{2} p v,$$

d'où :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \left(\frac{c'}{c} - 1 \right).$$

Le rapport de la force vive de translation à la force vive totale est donc ramené au rapport des chaleurs spécifiques.

Pour comparer entre elles les valeurs que prend le rapport $\frac{K}{H}$ pour les différents gaz, il est préférable d'introduire dans cette formule les chaleurs spécifiques en volume γ et γ' au lieu des chaleurs spécifiques en poids.

L'équation devient :

$$\frac{K}{H} = \frac{3}{2} \frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}.$$

Or Clausius a démontré (*Poggendorff's, Ann.* LXXIX, p. 507) que pour tous les gaz parfaits $\gamma' - \gamma$ est le même; il s'ensuit que $\frac{K}{H}$ est inversement proportionnel à la vraie capacité calorifique en volume.

Pour les gaz simples et les gaz composés formés sans condensation, γ et par suite $\frac{K}{H}$ est le même.

Pour ces gaz on a :

$$\frac{\gamma'}{\gamma} = 1,410,$$

d'où :

$$\frac{K}{H} = 0,615.$$

Pour les gaz composés formés avec condensation γ est d'autant plus grand, par conséquent $\frac{K}{H}$ d'autant plus petit, que la condensation est plus grande.

Il s'ensuit donc que, comme nous l'avions admis plus haut, la force vive de translation n'est pas la force vive totale, et qu'une certaine quantité de force, par conséquent de mouvement, existe encore à l'intérieur de la molécule.

Naumann (*Ann. Chem. und Pharm*, 1867, t. CXLII, p. 265) a de même cherché à établir que la chaleur spécifique sous pression constante est formée de trois facteurs : l'un, la chaleur de dilatation; le deuxième, la chaleur de mouvement moléculaire; la troisième, la chaleur de mouvement atomique.

Il admet que le rapport de ces chaleurs est comme 2 : 3 : n ; en un mot, pour les différents gaz, seul le

rapport de la chaleur atomique à la chaleur moléculaire varierait.

On aura donc :

$$C = 2x + 3x + nx = (n + 5)x.$$

D'autre part, la chaleur de dilatation est $c - c'$.

$$c - c' = 2x.$$

Or, pour l'air, $\frac{c}{c'} = 1,405$ (Clausius admettait 1,410).

$$c = 0,1698,$$

d'où :

$$0,068 = 2x,$$

$$x = 0,034 \text{ pour l'air ;}$$

d'autre part :

$$\frac{c}{c'} = \frac{n + 5}{n + 3}.$$

Si l'on a affaire à un gaz dont la molécule ne renferme qu'un seul atome, comme cela a lieu pour le mercure, $n = 0$, le rapport des chaleurs spécifiques est maximum et égal à $\frac{5}{3} = 1,67$, et la chaleur spécifique absolue est :

$$\gamma = 5x = 5 \times 0,034 = 0,17.$$

Kundt et Warburg (*Deutsche chemische Gesellschaft*, t. VIII, p. 945) ont obtenu expérimentalement ce rapport en le déterminant par une méthode fort originale, mais que je ne puis rapporter ici.

Nous voyons donc l'expérience vérifier vingt ans plus tard les conclusions des hypothèses émises par

Clausius sur la théorie des gaz ; j'ai tenu à rapporter tout au long cet exemple, pour montrer que, malgré le nombre des hypothèses admises au commencement, les déductions mathématiques sont vérifiées par l'expérience ; nous pouvons donc leur accorder une certaine confiance. Je n'entrerai pas dans des détails pour les principes que je vais établir maintenant, me contentant d'énoncer les résultats à la suite des hypothèses qui leur ont donné naissance.

Nous avons établi que la vitesse de translation des molécules gazeuses était, dans le cas de l'air, 461 mètres par seconde ; et, cependant, c'est un fait d'observation journalière, que le mélange des gaz se fait d'une façon lente. Cela tient à ce que les molécules sont bientôt arrêtées par le choc contre les molécules voisines. Clausius (*Poggendorff's Annalen*, 1858, t. CV) a essayé de calculer la longueur parcourue par une molécule entre 2 chocs consécutifs, et il est arrivé à cet énoncé fort remarquable, qui ne donne pas, il est vrai, la solution du problème, mais qui fournit une relation entre ce chemin et le rayon de la sphère d'action des molécules, c'est-à-dire la distance où leur action réciproque est sensible.

Voici cet énoncé :

$$L = \frac{3}{4} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^3}$$

La longueur moyenne de chemin d'une molécule est, au rayon des sphères d'action, comme l'espace total occupé par le gaz est à l'espace réellement occupé par les sphères d'action des molécules. Les

différentes molécules auront donc des valeurs différentes pour le chemin moléculaire, mais Loschmidt (*Wiener Sitzungsberichte*, 1865) a démontré que le volume décrit par une molécule pendant son trajet est constant pour les différents gaz; et, comme deux volumes égaux de gaz renferment le même nombre de molécules, il s'ensuit que le volume du chemin moléculaire est le même pour deux masses gazeuses égales et à la même pression.

Oscar Meyer a pu calculer la longueur vraie de la trajectoire d'une molécule gazeuse, en s'appuyant sur certaines particularités que présente l'écoulement des gaz.

Newton (*Philosophiæ naturalis principia mathematica*, 1687, lib. II, sect. IX) a donné le nom de frottement interne à la force que doivent déployer deux couches fluides pour glisser ou rouler l'une sur l'autre; c'est, dit-il, une sorte de cohésion qui s'établit au mouvement du moment, et qui s'y oppose.

La plus ou moins grande facilité de l'écoulement des fluides dépend de la nature de ceux-ci, et peut être représentée par un coefficient auquel on a donné le nom de coefficient de frottement. Pour déterminer le coefficient de frottement interne des gaz, Clerk Maxwell a fait remarquer que le frottement interne tient à la transmission du mouvement de progression d'une couche gazeuse à la voisine, et à la transformation de ce mouvement en chaleur, de sorte qu'aucun gaz ne peut être exempt de frottement interne. En effet, si toutes les molécules sont transportées au commencement dans le même sens, comme le mouvement calorifique dont elles sont en

outre animées a lieu dans tous les sens, elles se choqueront d'une couche à l'autre, et une partie du mouvement de progression sera ainsi transformée en mouvement calorique. Le frottement augmentera donc avec la température, qui, déterminant un accroissement du mouvement transversal, augmentera le nombre des chocs. La grandeur de frottement sera exprimée par la quantité de mouvement progressif transmis d'une couche à une autre par le mouvement calorique.

Pour exprimer mathématiquement ces données, supposons qu'un gaz s'écoule sur une surface horizontale. Immédiatement au contact de cette surface, il est en repos; sa vitesse s'accroît à mesure que l'on s'en éloigne, et nous admettrons que cet accroissement est constant; alors la vitesse à une distance x est $v = ax$.

Nous supposerons que nous avons choisi la constante a , qui dépend de la nature du gaz et de la vitesse totale d'écoulement, de telle sorte que v et x soient égaux, c'est-à-dire que la molécule parcoure dans l'unité de temps une longueur égale à sa distance au plan, on aura :

$$a = 1; v = 1^m; x = 1^m.$$

En même temps que le mouvement progressif, les molécules sont animées de mouvement calorifique; mais, si l'on remarque combien le premier (1 mètre par seconde) est faible auprès du deuxième, qui a été déterminé plus haut à 447 mètres par seconde, nous pourrions admettre que le mouvement progressif ne change sensiblement rien aux conditions du mouve-

ment calorique. Nous pourrions donc calculer le nombre de molécules qui passeront de la couche x à la couche $x + dx$ ou réciproquement, comme si le mouvement de progression n'existait pas; et nous aurons ainsi la valeur du frottement entre ces deux couches.

Pour qu'une molécule puisse passer à la couche supérieure, il faut qu'elle en soit à une distance plus petite que L , L étant la longueur vraie du mouvement des molécules sous l'influence de la chaleur. Donc seule la couche $x - L$ enverra des molécules à la couche supérieure. Ces molécules ne pourront dépasser la couche $x + L$ par la même raison, et le frottement se passera entre ces deux couches $x + L$ et $x - L$. Une molécule située à une distance $x + \beta L$ ($\beta < 1$) ira dans l'autre couche à la distance $x + (1 - \beta) L$. Or, les vitesses de progression étant toujours égales aux distances au plan horizontal, seront différentes dans ces deux positions; il faut donc fournir à chaque molécule une quantité de force vive :

$$m(x + [1 - \beta] L) - m(x + \beta L) = m L.$$

Calculons maintenant le nombre de molécules qui peuvent passer sur l'unité de surface et pendant l'unité de temps d'une couche à une autre. Soit N le nombre de molécules sur l'unité de surface. NL est le nombre des molécules comprises dans la couche L . Elles sont animées d'une vitesse moyenne ω . Le nombre de fois qu'une molécule pourra passer d'une couche dans l'autre dans l'unité de temps, sera donc :

$$\frac{1}{6} \frac{\omega}{L}.$$

car Krœnig a démontré que $\frac{1}{6}$ du mouvement pouvait être considéré comme passant dans une direction donnée. Le nombre total des molécules passant d'une couche dans l'autre :

$$\frac{1}{6} \frac{\omega}{L} N L = \frac{1}{6} \omega N,$$

et la quantité totale de force vive à fournir est :

$$\frac{1}{6} m N L \omega.$$

Or il en passe autant de la couche inférieure dans la couche supérieure. Le coefficient de frottement sera donc :

$$\frac{1}{3} m N L \omega.$$

On obtient des résultats fort surprenants en remplaçant dans cette formule, qui a été établie par Maxwell, le chemin moyen par sa valeur.

Maxwell avait calculé les longueurs du chemin moyen et était arrivé à une formule voisine de celle que Clausius a établie :

$$L = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2},$$

au lieu de :

$$L = \frac{3}{4} \frac{\lambda^3}{\pi \sigma^2}.$$

Or,

$$\frac{1}{\sqrt{2}} = 0,707 \quad \text{et} \quad \frac{3}{4} = 0,75.$$

Comme le calcul précédent n'est qu'un calcul ap-

proché, nous pouvons prendre celle des deux formules que nous voudrions, et nous choisissons celle de Clausius, à cause de la plus grande simplicité des résultats. La formule précédente devient alors :

$$\eta = \frac{N \lambda^3 m \omega}{4 \pi \sigma^2},$$

η étant le coefficient de frottement.

N étant le nombre des molécules dans l'unité de volume, λ^3 le volume d'une molécule, $N\lambda^3 = 1$, et la formule devient :

$$\eta = \frac{m \omega}{4 \pi \sigma^2}.$$

Cette formule nous montre que le coefficient de frottement est indépendant de la pression du gaz, résultat qui peut paraître d'abord invraisemblable ; car, à la limite, pour un gaz de densité nulle, le frottement serait le même que pour un gaz existant réellement.

Le coefficient de frottement varie au contraire avec la température ; en effet ω et L varient avec la température, ω étant proportionnel à \sqrt{T} ou $\sqrt{1 + \alpha t}$. On peut arriver ainsi à voir que le coefficient de frottement augmente avec la température.

Le calcul précédent nous a fait trouver une loi fort improbable a priori, savoir, que le coefficient de frottement interne est indépendant de la pression. La vérification de cette loi par l'expérience sera pour ainsi dire une preuve de l'exactitude de nos hypothèses et des transformations que nous leur avons fait subir, et nous pourrions nous appuyer sur

cette formule pour en déduire des conséquences.

Deux méthodes sont en présence pour déterminer le coefficient de frottement interne : l'une fondée sur la transpiration des gaz et établie par Graham ; l'autre, analogue à celle que Coulomb a employée pour les liquides ; c'est celle que Oscar Meyer (*Kinetische Theorie der Gase*, p. 134) a employée. Il suspend par son centre une plaque ronde à un fil, et il la fait osciller autour de ce centre. Les oscillations diminuent bientôt, par suite du frottement contre les couches gazeuses. En opérant avec des plaques de diverses grandeurs, on peut éliminer le frottement interne et on peut ainsi obtenir la valeur de $\sqrt{\eta}$. Meyer se servait ainsi de trois plaques fixées au même fil et pouvant osciller ensemble. Il avait ainsi six surfaces de frottement ; il pouvait ensuite rapprocher les plaques au contact ; il n'avait plus alors que deux surfaces de frottement. Il a ainsi calculé les valeurs de $\sqrt{\eta}$ pour diverses pressions.

T.	Pression	$\sqrt{\eta}$
21°, 9	749, 1	0, 0170
20°, 1	499, 7	0, 0196
19°, 6	250, 5	0, 0178

Les nombres ainsi obtenus ne sont pas identiques, mais sont très-rapprochés, et leur écart tombe dans les limites des erreurs d'expériences.

Graham a également donné des valeurs de η , obtenues au moyen de la transpiration des gaz. Il a ainsi trouvé pour η des valeurs très-concordantes aux diverses pressions. Maxwell répéta les expériences d'O. Meyer, en les modifiant légèrement. Il

arriva à cette conclusion que le coefficient de frottement de l'air ne change pas entre $\frac{1}{60}$ et 1 atmosphère.

Dans la formule :

$$\eta = \frac{1}{3} m n L \omega,$$

$m n$ représente le poids de l'unité de volume, c'est la densité ρ . La formule devient :

$$\eta = \frac{1}{3} \rho L \omega.$$

Dans cette formule, nous connaissons tout, excepté L .

η est le coefficient de frottement. Pour l'air à 0°, divers expérimentateurs ont trouvé :

cent.		
$\eta = 0,000\ 172$	transpiration	} O. Meyer
$0,000\ 186$	oscillations	
$0,000\ 179$	} Puluj
$0,000\ 171$	transpiration	
$0,000\ 168$		} Obermayer

La valeur moyenne est $\eta = 0$ cent., 000175.

ω a été déterminé par Clausius = 447 mètres.

ρ a été déterminé par Regnault 0, 001 293 2 à 0° et 760 millimètres.

On en tire pour L à 0°, et 760 millimètres, $L = 0,000\ 0095$.

Le nombre moyen des chocs dans une seconde est donné par la formule :

$$\frac{\omega}{4} = 4700 \text{ millions.}$$

Ces résultats ont été établis comme si l'air était un gaz homogène; ils se rapportent donc à la moyenne des longueurs vraies des chemins moléculaires de l'oxygène et de l'azote.

Graham, puis Kundt et Warburg, calculèrent ainsi pour beaucoup de gaz les chemins moyens et le nombre des chocs; ils arrivèrent à des résultats fort remarquables; nous allons les rapporter ici :

MOLÉCULE FORMÉE DE 2 ATOMES

	Poids moléculaire	Chemin moyen	Nombre des chocs
H ²	2	0,000 018 55	9480
CO	27,93	9 85	4780
Az ²	28,02	9 86	4760
AzO	29,97	9 59	4735
O ²	31,92	10 59	4065
HCl	36,37	7 34	5650
Cl ²	70,74	4 73	6240

MOLÉCULE FORMÉE DE 3 ATOMES

H ² O	17,96	0,000 006 49	9035
H ² S	33,98	6 28	6750
CO ²	43,89	6 80	5510
Az ² O	43,98	6 81	5521
SO ²	63,90	4 85	6360

MOLÉCULES RENFERMANT PLUS DE 3 ATOMES

CH ⁴	15,97	0,000 008 48	7330
AzH ³	17,01	7 37	8130
C ² H ⁴	27,94	5 82	8060
C ² H ⁴ O	45,90	4 22	8620
CH ³ Cl	50,34	4 59	7600
C ² Az ²	51,96	4 19	8220
C ² H ⁵ Cl	64,31	3 73	8340

Il se dégage de ces tableaux cette loi fort remarquable, que pour les corps ayant un même nombre d'atomes dans la molécule et un même poids moléculaire, la longueur du chemin moyen et le nombre des chocs est sensiblement le même.

Loschmidt a émis l'hypothèse qu'à l'état liquide les molécules des corps étaient en contact; il a été ainsi conduit à dire que le rapport des densités à l'état gazeux et à l'état liquide est le même que le rapport du volume du gaz à celui occupé réellement par les molécules. Partant de cette hypothèse, que nous ne développerons pas, car elle est certainement inexacte (les nombres ainsi trouvés ne peuvent donc représenter qu'une limite supérieure du nombre des molécules), Loschmidt a pu calculer le diamètre et le volume moléculaire; il a ainsi trouvé :

	Diamètre.	Volume (supposé sphérique)
Cl ²	0,96	0,459
H ² O	0,44	0,046
AzH ³	0,43	0,049
CO ²	1,14	0,779
SO ²	0,88	0,271
C ² H ⁵ Cl	0,98	0,499

Les diamètres moléculaires sont exprimés en millièmes de millimètre, les volumes en millièmes de millimètres cubes. On peut dès lors facilement calculer le nombre des molécules dans l'unité de volume. Ainsi 1 centimètre cube de gaz à 0° et 760 renfermerait 21 trillions de molécules. Ce nombre véritablement fantastique a peine à être saisi par l'i-

agination; mais laissons la parole à M. Crookes (1) :

« Pour donner une idée de ce nombre énorme, je prends le ballon dans lequel j'ai fait le vide, et je le perce avec l'étincelle de la bobine d'induction. Cette étincelle produit une ouverture tout à fait microscopique, mais qui est pourtant assez grande pour permettre aux molécules gazeuses de pénétrer dans le ballon et de détruire le vide. L'air qui se précipite au dedans vient frapper sur les palettes de la petite roue, et la fait tourner comme celle d'un moulin à vent. Supposons que la petitesse des molécules soit telle, qu'il en entre dans le ballon cent millions par seconde. Combien de temps croit-on qu'il faille dans ces conditions pour que ce petit récipient se remplisse d'air? Sera-ce une heure, un jour, une année, un siècle? Il faudra presque une éternité, — un temps si énorme, que l'imagination elle-même est impuissante à le bien concevoir. Si l'on suppose qu'on ait fait le vide dans un ballon de verre de cette grosseur, rendu indestructible, et que ce ballon ait été percé lors de la création du système solaire; si l'on suppose que ce ballon existât à l'époque où la terre était informe et sans habitants; si l'on suppose qu'il ait été témoin de tous les changements merveilleux qui se sont produits pendant la durée de tous les cycles des temps géologiques, qu'il ait vu apparaître le premier être vivant, et qu'il doive voir disparaître le dernier homme; si l'on suppose qu'il doive durer assez pour voir s'accomplir la prédiction des mathématiciens d'après laquelle le soleil, source

(1) Crookes, *Revue scientifique*, t. XVII, p. 395.

de toute énergie sur la terre, doit n'être plus qu'une cendre inerte, quatre millions de siècles après sa formation, si l'on suppose tout cela, — avec la vitesse d'entrée que nous avons admise pour l'air, vitesse égale à cent millions de molécules par seconde, ce petit ballon aura à peine reçu un septillion de molécules. »

Il ajoute un peu plus loin : « Quand les nombres sont si considérables, ils cessent d'avoir un sens pour nous, et ces calculs sont aussi inutiles que s'il s'agissait de compter les gouttes d'eau contenues dans l'océan. »

Matière radiante. La théorie cinématique des gaz, telle que nous venons de l'exposer, a reçu un appui inattendu de l'étude de cet état particulier de la nature que l'on appelle souvent matière radiante, et qu'il serait peut-être plus correct d'appeler état radiant ou ultra-gazeux. Nous avons vu que, si la vitesse des molécules gazeuses était énorme, le chemin qu'elles parcouraient réellement en ligne droite est très-petit, à cause du nombre presque infini des chocs de chaque molécule contre ses voisines. Si la pression vient à diminuer, le nombre des molécules contenues dans l'unité de volume diminue, le nombre des chocs diminuera de même, et par conséquent la longueur du libre parcours augmentera jusqu'à devenir sensible à nos moyens d'observation, et, lorsque l'on pousse le vide jusqu'à un millionième d'atmosphère, la longueur du libre parcours peut atteindre un décimètre. A mesure que la longueur du chemin parcouru augmente, les gaz perdent peu à

peu leurs propriétés et en acquièrent de nouvelles : ainsi, quand nous arrivons à un certain point de vide, les phénomènes que nous présente le radiomètre deviennent possibles ; mais, si nous diminuons encore la pression, on observe dans la transmission de l'électricité à haute tension des modifications des plus intéressantes qui ont été récemment étudiées par M. Crookes (1).

En faisant fonctionner les tubes de Geissler, l'attention de M. Crookes fut attirée sur ce fait que le

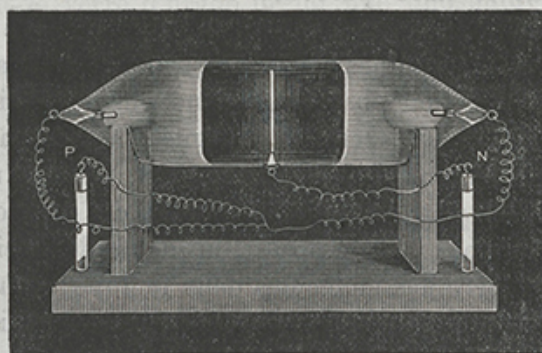


Figure 1.

pôle négatif est toujours entouré d'un espace sombre qui croît et décroît suivant que le vide devient plus ou moins parfait (*fig. 1*).

M. Crookes a eu l'idée fort ingénieuse de supposer que cet espace sombre était celui où les molécules cheminaient côte à côte sans se choquer ; au-delà de cet espace, les molécules se rencontrent, se heurtent, et c'est de cette collision

(1) *Philosophical transactions*, 1879, I, p. 135; II, p. 641.

que naissent les phénomènes lumineux que l'on observe dans le tube de Geissler. Il y a sûrement à faire intervenir de plus des considérations tirées de l'état électrique des molécules. Mais qu'est-ce que l'électricité dans les théories modernes de la constitution de la matière? Toujours est-il que, lorsque la pression diminue, on voit augmenter la partie noire qui entoure l'électrode négative; dans les expériences de M. Crookes, la pression est telle, que cette partie noire occupe la longueur totale du tube, c'est-à-dire que le libre parcours des molécules est au moins égal à cette longueur. Dans ce cas la décharge des machines à électricité statique, de la bobine d'induction ou même d'une pile à plusieurs milliers d'éléments, est accompagnée de phénomènes dont nous allons dire quelques mots. Nous ne nous occuperons pas de ce qu'il advient des molécules électrisées par le pôle positif, ni même de la circulation entière des molécules dans le tube; nous allons faire voir seulement, conformément aux idées de M. Crookes, qu'elles semblent être émises par l'électrode négative dans la direction rectiligne et normale à la surface de l'électrode. Pour cela il nous faut un moyen de rendre visibles ces courants de matière à l'état radiant. Ce moyen a été découvert par MM. Hettorff et Goldstein (1). Partout où ces courants frappent, ils déterminent une action phosphorogénique puissante, et ceci est facile à comprendre: les molécules qui arrivent en contact contre les parois solides n'ont perdu aucune quantité de

(1) Voyez les séances du 4 mai et 23 novembre 1876 à l'Académie de Berlin.

leur force vive en chocs réciproques ; elles emportent en outre une charge électrique considérable ; aussi ne faut-il pas s'étonner que leur choc contre les parois solides soit capable de produire des effets mécaniques, et qu'une portion de leur force vive soit transformée en lumière. Beaucoup de corps, que les décharges électriques éclatant dans des gaz aux pressions des tubes de Geissler ne suffisaient point pour rendre phosphorescents, le deviennent sous l'influence de la matière radiante ; ainsi non seulement le verre d'urane prend une phosphorescence vert foncé, mais le cristal donne une phosphorescence bleue, le verre de potasse une phosphorescence vert pomme, etc., etc.

Les substances naturellement phosphorescentes, telles que les sulfures alcalino-terreux, présentent un éclat fort beau ; le sulfure de zinc cristallisé dans le type rhomboédrique, ou *Wurtzite* artificielle, devient éblouissant ; mais, de tous les corps, le plus lumineux, sans contredit, est le diamant. M. Crookes, en soumettant un diamant à l'action d'un courant de matière radiante, a obtenu une phosphorescence dont l'éclat est égal à celui d'une bougie.

Maintenant que la phosphorescence nous offre un moyen sûr de suivre et de reconnaître la matière radiante, nous allons en étudier les principales propriétés :

- 1° La matière radiante se meut en ligne droite ;
- 2° Elle est émise perpendiculairement à la surface de l'électrode négative.

Pour vérifier la première loi, M. Crookes a fait construire des tubes en forme de V, et plaçait les

deux électrodes aux deux extrémités; seule, la branche où se trouvait l'électrode négative était parcourue par la matière radiante, et la phosphorescence se montrait sur la pointe du V.

La deuxième loi nous fournit un caractère distinc-

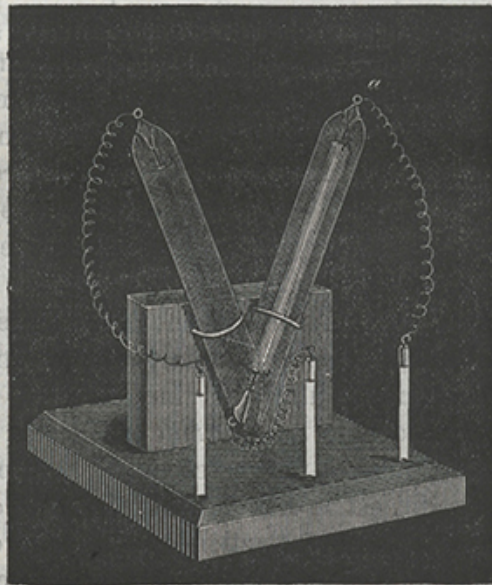


Figure 2.

tif entre la matière à l'état gazeux et la matière radiante.

Si dans un gaz raréfié on fait passer un courant d'induction, la décharge lumineuse, quelque diffuse qu'elle soit, ira toujours du pôle négatif au pôle positif; en d'autres termes, le pôle négatif restant fixe, le fuseau lumineux que l'on obtiendra variera avec la place du pôle positif. Au contraire, dans la ma-

tière radiante, la projection des molécules ayant toujours lieu en ligne droite, la partie phosphorescente du tube sera la même, quelle que soit la position de l'électrode positive, et sera directement opposée à cette électrode.

Ces molécules étant toujours émises normalement

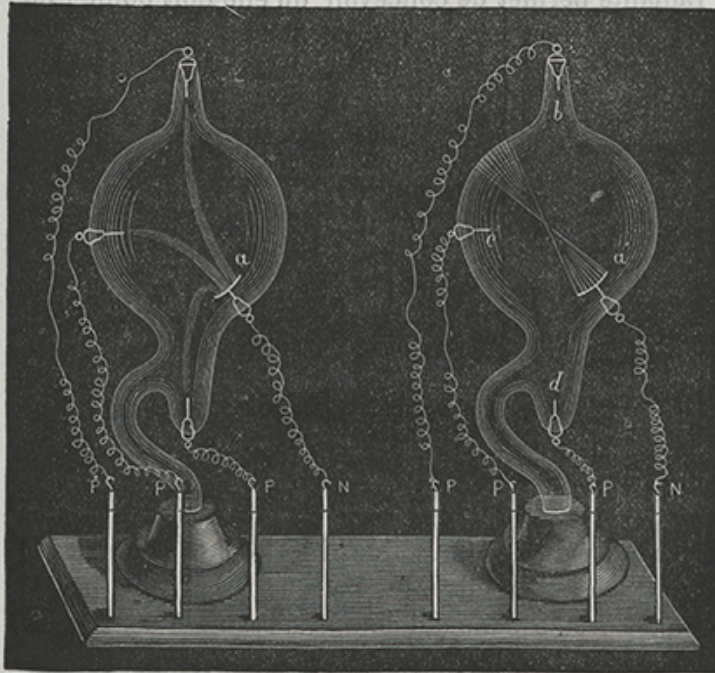


Figure 3.

à la surface, celles-ci se rencontrent toutes en un même point, si le pôle négatif est formé par une surface sphérique concave. Mais ce point n'est pas exactement le centre de courbure de la surface, à cause d'une réaction des rayons de matière radiante dont nous parlerons tout à l'heure.

M. Crookes a pu, de même, obtenir des foyers linéaires au moyen d'électrodes hémicylindriques, etc., etc.

La théorie des ombres est basée uniquement sur le fait de la propagation en ligne droite de la lumière. La propagation en ligne droite de la matière radiante permet de concevoir qu'elle doit donner de même une ombre si l'on en intercepte une portion

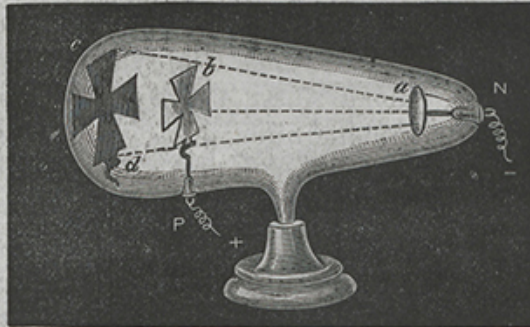


Figure 4.

au moyen d'un écran solide. M. Crookes a réalisé ce fait de la façon suivante. Le pôle négatif est formé d'une surface plane qui donne naissance à des rayons parallèles et plutôt légèrement divergents. L'existence de ces rayons est constatée par la phosphorescence qu'ils impriment à toute la partie postérieure du tube. Si maintenant on fait tomber à l'aide d'un choc sur le trajet de la matière radiante un écran d'aluminium disposé à l'avance dans le tube, les molécules ainsi arrêtées par l'écran ne peuvent impressionner le fond du tube, et l'ombre ainsi formée

reproduit les contours de l'écran avec une netteté surprenante.

La matière radiante est capable de produire des effets mécaniques comme je l'ai dit plus haut. C'est même par cette étude que j'aurais dû commencer cet exposé ; mais j'avais besoin de posséder un moyen de reconnaître et de suivre la matière radiante, et ce moyen est fourni par la phosphorescence.

Les effets mécaniques sont ceux qui nous sont révélés par le radiomètre. On a construit un tel instrument en reliant métalliquement les ailettes d'aluminium recouvertes de mica d'un seul côté, au pôle négatif d'une bobine. Aussitôt les ailettes projettent des courants de matière radiante contre la surface interne du globe, et se mettent à tourner avec une rapidité considérable. Mais je ne puis m'arrêter à ce sujet.

De même que le choc des molécules contre les parois pouvait produire des apparences lumineuses, de même aussi il peut produire de la chaleur ; c'est ainsi que, concentrant au moyen d'une grande électrode négative en forme de calotte sphérique concave toute la matière radiante en un seul point, où se trouvait un fil de platine iridié, M. Crookes a pu fondre instantanément ce fil, c'est-à-dire le porter à une température supérieure à 2500°.

Les lois que nous venons de trouver pour la matière radiante découlaient pour ainsi dire de la conception théorique que nous nous étions faite sur sa nature ; voici un nouvel ordre de phénomènes absolument imprévus.

« La matière radiante est attirable à l'aimant » ;

ainsi, si nous produisons un pinceau de matière radiante que nous rendons visible en le projetant sur un écran phosphorescent légèrement incliné sur sa directrice, on voit ce pinceau d'abord rectiligne s'infléchir sous l'action d'un aimant, d'autant plus que l'aimant est plus fort. Cette courbe est comparable à la trajectoire que suit un projectile sous la double influence de son mouvement de translation et de la pesanteur; et, de même que la courbe se dévie d'autant plus que le mouvement initial est plus faible, de même, si nous pouvions diminuer la vitesse de projection des molécules, nous verrions la courbe s'infléchir de plus en plus vers l'aimant. Cet effet peut être obtenu en diminuant le vide à l'intérieur de l'appareil, ce que M. Crookes a obtenu en chauffant un morceau de potasse qui abandonne des traces de vapeur d'eau. On voit alors, en effet, la courbe s'infléchir et se rapprocher de l'aimant.

M. Crookes s'est demandé si le courant moléculaire n'était pas composé de petites parcelles arrachées au pôle négatif. « Pour le savoir, dit-il, j'ai pris pour pôle négatif, dans une boule de verre, une plaque de platine, et j'ai fait agir le courant d'induction jusqu'à ce que l'intérieur de la boule fût obscurci par les parcelles de platine projetées à l'intérieur. Un faisceau de rayons moléculaires, passant par une petite ouverture faite dans une plaque de mica, projetait sur la paroi de verre l'image lumineuse de cette ouverture. L'examen attentif du point qu'avait occupé cette image ne m'a révélé la présence d'aucune parcelle de platine. Donc, le cou-

rant moléculaire n'est pas composé de molécules du pôle négatif (1). »

Deux courants de matière radiante parallèles, émis par deux pôles négatifs distincts, agissent l'un sur l'autre en se repoussant. M. Crookes en conclut que les molécules sont électrisées toutes négativement, la répulsion des deux faisceaux étant due à la répulsion mutuelle des molécules de l'un et de l'autre, et que la répulsion entre le pôle et les molécules est la cause de leur mouvement. Mais l'expérience sur laquelle M. Crookes s'appuie pour établir cette loi, qui est vraisemblablement exacte, ne paraît pas à l'abri de toute objection; nous ne croyons point utile de les développer ici.

M. Crookes s'est demandé si cette atténuation prodigieuse des gaz n'avait rien changé à leur nature chimique, si en un mot le changement d'état était purement physique. Il a pu établir par des expériences spéciales que la potasse absorbe l'acide carbonique; le palladium, l'hydrogène, aussi bien à l'état de gaz qu'à l'état radiant. « On m'objectera peut-être, dit-il, qu'il y a presque de l'inconséquence à attacher une importance particulière à la présence de la matière après m'être donné une peine extrême pour faire disparaître des boules et des tubes de verre autant de matière que possible, et avoir si bien réussi qu'il n'y reste plus guère qu'un millionième d'atmosphère. Sous pression ordinaire, l'atmo-

(1) Je dois la communication de cette note à l'obligeance des directeurs de la *Revue scientifique*, qui ont, en outre, mis à ma disposition les figures qui sont intercalées dans cette brochure. Je tenais à leur offrir mes remerciements.

sphère n'a déjà pas une densité considérable, et la reconnaissance de sa matérialité ne date que des temps modernes. Il semblerait qu'en divisant sa densité par un million, il doit rester dans nos tubes une quantité de matière si faible, qu'elle est parfaitement négligeable, et que nous sommes en droit de donner le nom de vide à l'espace d'où l'air a été ainsi presque absolument retiré. Mais ce serait là une erreur grave, qui vient de ce que nos facultés bornées ne saisissent pas bien les nombres très-élevés. On admet généralement qu'un nombre divisé par un million donne nécessairement un quotient assez faible, tandis qu'il peut arriver que le dividende soit assez fort pour que la division par un million ne paraisse faire sur lui qu'une assez faible impression. D'après les meilleures autorités, un ballon de verre d'environ 0^m,135 de diamètre, comme ceux dont nous nous servons souvent, contient plus d'un septillion de molécules. Or, si nous y faisons le vide à un millionième d'atmosphère, le ballon contiendra encore un quintillion de molécules, — nombre bien suffisant pour m'autoriser à donner le nom de *matière* au gaz restant dans le ballon. »

Nous voyons donc que l'étude de la matière radiante vient donner un nouvel appui à la théorie de la constitution des gaz telle que nous l'avons émise; elle sert de transition, pour ainsi dire, entre la matière et la force, ainsi que le dit en terminant l'illustre physicien auquel est due sa découverte. « Dans l'étude de ce quatrième état de la matière, il semble que nous ayons saisi et soumis à notre pouvoir les petits atomes indivisibles, qu'il y a de bonnes rai-

sons de considérer comme formant la base physique de l'univers. Nous avons vu que, par quelques-unes de ses propriétés, la matière radiante est aussi matérielle que la table placée ici devant moi, tandis que par d'autres propriétés elle présente presque le caractère d'une force de radiation. Nous avons donc, en réalité, atteint la limite sur laquelle la matière et la force semblent se confondre, le domaine obscur situé entre le connu et l'inconnu, qui a toujours eu pour moi un attrait particulier. J'ose croire que les plus grands problèmes scientifiques de l'avenir trouveront leur solution dans ce domaine inexploré, où se trouvent sans doute les réalités fondamentales, subtiles, merveilleuses et profondes. »

Nous ne devons pas oublier, cependant, que la théorie de l'électricité étant encore absolument dans l'enfance, et attendant, non pas seulement son Fresnel, mais même son Huyghens ou son Grimaldi, on ne peut considérer la théorie de Crookes sur la matière radiante comme aussi bien établie, par exemple, que celle qui est maintenant adoptée pour le radiomètre. Des phénomènes dits de phosphorescence et d'ombres moléculaires, très-nets, ont été observés à des pressions assez supérieures à celle de M. Crookes (1), et ce physicien a constaté lui-même que, dans l'espace obscur, celui-ci ayant même 2 ou 3 centimètres, il n'y a pas de phosphorescence alors qu'il y en a plus loin; ce sont des difficultés et ce ne sont point les seules. Mais il est certain que ces changements considérables survenus dans les pro-

(1) G. Salet. Conférence, à la Société de secours des amis des sciences, mars 1880.

priétés des gaz lorsque leur densité est très-réduite, constituent un argument sérieux en faveur de la non-continuité de la matière.

Corps liquides. — Nous ne connaissons presque rien sur le mode d'agrégation des molécules liquides. J'ai rapporté plus haut l'hypothèse de Loschmidt, qui consiste à considérer les liquides comme formés de molécules rapprochées au contact. Il est évident que cette hypothèse n'est pas exacte; en effet, d'une part, la compressibilité des liquides s'oppose absolument à cette hypothèse; d'autre part, la dilatation des liquides sous l'influence de la chaleur nous porte à y concevoir l'existence de mouvements analogues à ceux que nous avons admis pour les gaz; or, pour que le mouvement puisse s'effectuer, il faut que les molécules aient la place de se mouvoir, c'est-à-dire ne soient pas en contact.

Cependant, malgré notre l'ignorance absolue de la constitution des liquides, nous allons rappeler quelques travaux qui, s'ils ne nous donnent pas la loi de l'arrangement des molécules dans ces corps, nous font au moins pressentir qu'il existe une loi qui se dégagera un jour ou l'autre.

On appelle volumes atomiques des corps simples les volumes qu'occupent des quantités de ces corps simples proportionnelles aux poids atomiques, et, volumes moléculaires des corps simples ou composés, les volumes qu'occupent des quantités de ces corps proportionnelles à leurs poids moléculaires. Il suffit donc, pour obtenir ces nombres, de diviser les poids atomiques ou les poids moléculaires par la densité.

Il est évident que, dans le cas des gaz, les volumes moléculaires sont égaux ; il n'en est plus de même pour les liquides, mais on trouve encore des lois fort remarquables, à condition de prendre les corps dans des conditions physiques semblables, c'est-à-dire à des distances égales de leurs points de fusion ou d'ébullition. Les travaux ont porté principalement sur des substances organiques et sont résumés par les lois suivantes :

Le volume moléculaire d'une combinaison est exprimé par la somme des volumes atomiques qu'occupent les éléments.

Dans les composés possédant une composition atomique semblable, le même élément possède toujours le même volume atomique.

Dans des combinaisons possédant une structure atomique différente, le même élément peut occuper des volumes atomiques différents.

Ainsi, tandis que l'oxygène occupe, dans l'eau, les différents alcools, les éthers, etc., le volume atomique 7, 8, dans les aldéhydes, les acétones où ses deux atomicités sont unies au même carbone, l'oxygène a une valeur atomique comprise entre 12 et 12, 9. On peut donc calculer théoriquement le volume moléculaire d'un composé dont on connaît la formule atomique. Ces lois, qui ne s'appliquent point aux corps solides, sont probablement en relation avec l'état moléculaire des liquides.

Corps solides. — L'étude de la matière à l'état solide n'est guère plus avancée.

Il est d'abord évident que les molécules elles-mêmes sont groupées d'une façon immuable pour

constituer les particules cristallines d'un corps, et que ce groupement a lieu suivant des règles fixes. Ampère (1), le premier à ma connaissance, a cherché à relier la forme cristalline des corps à la composition de la molécule; mais Ampère supposait que la molécule elle-même était polyédrique, ce qui réglait la forme cristalline. « Si nous considérons maintenant les formes primitives des cristaux reconnues par les minéralogistes, et que nous les regardions comme les formes représentatives des particules les plus simples, en admettant dans ces particules autant de molécules que les formes correspondantes ont de sommets, nous trouverons qu'elles sont au nombre de cinq, le tétraèdre, l'octaèdre, le parallépipède, le prisme hexaèdre et le dodécaèdre rhomboïdal. »

M. Gaudin (2) a repris les idées d'Ampère et les a étendues. Il suppose également que la molécule est polyédrique, et il détermine cette forme par des considérations purement chimiques; puis, supposant que ces molécules sont juxtaposées comme les pièces d'un parquetage, il montre que l'on peut construire ainsi les cristaux avec la forme qui appartient à chaque système chimique, sans que la forme de la molécule soit identique à la forme fondamentale du cristal. Ainsi, la molécule d'orthose serait un prisme hexagonal régulier doublement pyramidé, tandis que la forme primitive du cristal est un prisme anorthique.

Dans cette théorie, les polyèdres à 5, 7, 9 côtés ne peuvent se juxtaposer sans laisser entre eux des

(1) *Ann., Chim. et Phys.*, t. XL, p. 43.

(2) *Architecte du monde des atomes.*

lacunes; ces formes correspondraient aux corps incristallisables. Ce dernier point est fort curieux; deux objections se présentent cependant immédiatement : comment des corps incristallisables, tels que l'acide arsénieux vitreux, seraient-ils capables de cristalliser spontanément sans admettre une modification dans la forme de la molécule? Enfin, la dilatation des corps solides sous l'influence de la chaleur, la nécessité d'admettre l'éther entre les molécules de ces corps, nous empêchent de considérer les molécules comme juxtaposées.

Enfin, il est un dernier fait dont il faut tenir compte dans les essais de ce genre; les molécules des corps à l'état solide ne sont évidemment pas les mêmes qu'à l'état gazeux, mais sont des polymères probablement très élevées de ces dernières. M. Henry (1), qui a récemment attiré l'attention sur ce point, fait remarquer que, lorsqu'il existe un oxyde et un chlorure correspondant à la même condensation, tels que l'oxyde et le chlorure d'éthylène, l'acide sulfureux et le tétrachlorure de soufre, le composé oxygéné est toujours plus volatil; cependant nous voyons la plupart des oxydes métalliques fixes, lors même que les chlorures sont volatils. Il en conclut que l'on doit représenter la formule des oxydes à l'état solide par un multiple de la valeur qu'on leur attribue habituellement. Il appuie cette hypothèse de considérations tirées de la facile polymérisation des oxydes de la chimie organique, tels que les aldéhydes, l'oxyde d'éthylène.

(1) *Compte-rendu de l'Association française pour l'avancement des Sciences*; Paris, 1878.

CHAPITRE III

LES ATOMES

Nous avons étudié dans le chapitre précédent la façon dont les molécules étaient groupées pour constituer les corps matériels, et nous avons vu que le mouvement de translation affecté à chaque molécule gazeuse n'était pas suffisant pour rendre compte de la quantité totale de force vive du corps. Il faut donc qu'il existe également un mouvement intramoléculaire. Les atomes sont les points d'application des forces qui déterminent ces mouvements.

Nous allons étudier actuellement les lois qui régissent ces atomes à l'intérieur de la molécule.

Nous ne connaissons rien sur la nature de ces mouvements; cependant, récemment, M. Berthelot a cherché l'idée émise par MM. Noble et Abel et MM. Champion et Pellet, que les corps explosifs peuvent détonner sous l'influence de certaines notes musicales qui les font vibrer à l'unisson. De cette façon, on eût pu connaître le rythme vibratoire de ces corps explosifs en le comparant à celui du corps sonore. M. Berthelot (1) a institué des expériences

(1) *Bull. Soc. chim.*, 20 juin 1880.

dans cette voie en se servant d'appareils donnant, l'un 100, l'autre 7200 vibrations simples par seconde. Le résultat n'a pas été favorable à cette manière de voir; mais, pour que la vibration sonore pût modifier la vibration atomique, il eût fallu que les corps mis en expérience eussent une période vibratoire exactement égale à $\frac{1}{50}$ ou à $\frac{1}{3600}$ de seconde ou à un sous-multiple de ces valeurs.

L'existence des mouvements atomiques nous est du reste prouvée par la quantité de chaleur dégagée par la combinaison, et la thermochimie, qui a pour but l'étude de ces quantités de chaleur, mesure en même temps l'énergie des réactions; mais les données de la thermochimie, qui ne représentent qu'une somme de plusieurs actions, ne sont malheureusement pas encore en état de fournir des renseignements sur la valeur de ces mouvements.

De même qu'au début de l'étude de la molécule, une loi fort simple nous a permis de déterminer les poids moléculaires, de même nous devons chercher les relations qui nous permettront de trouver les poids relatifs des atomes ou poids atomiques. La détermination des poids atomiques repose sur les proportions relatives des corps susceptibles d'entrer en combinaison. Née de la loi des proportions définies et de celle des proportions multiples, elle ne prit un caractère de certitude qu'après bien des hésitations.

Dalton, qui a créé le mot de poids atomiques et leur a assigné le premier des valeurs, les rapportait à l'hydrogène et choisissait, comme tel, le poids du corps simple qui s'unissait à 1 gramme d'hydrogène pour

former la combinaison la plus stable ; c'est ainsi qu'il admit 8 pour l'oxygène, 6 pour le charbon (il avait rapporté ses mesures au gaz oléfiant), 4,66 pour l'azote, etc. Davy, rejetant l'hypothèse des atomes, considéra les nombres admis par Dalton comme représentant uniquement les proportions suivant lesquelles les corps se combinent, ou peuvent se remplacer mutuellement. De là le nom de poids proportionnels, ou équivalents, que Wollaston donna aux poids atomiques de Dalton. Se fondant sur les lois de Gay-Lussac, Berzelius modifia les poids atomiques de Dalton. Il admit que l'eau renfermait deux atomes d'hydrogène pour un d'oxygène, et établit ainsi la distinction entre les poids atomiques et les équivalents. Berzelius admettait que les atomes de certains corps, tels que l'oxygène, le soufre, pouvaient directement entrer en combinaison, tandis que les atomes de l'hydrogène, de l'azote, y entraient toujours par groupes de deux.

Il avait été ainsi conduit à doubler la formule de l'acide chlorhydrique, de l'ammoniaque, etc. Malheureusement Berzelius n'avait pas saisi l'importance de la loi d'Avogadro, qui aurait pu lui permettre de rectifier ses formules. En effet, elles correspondent, tantôt à deux, tantôt à quatre volumes de vapeur :

4 vol.	2 vol.
H^2Cl^2	H^2O
H^2Br^2	H^2S
H^2Az^2	Cl^2O
H^2Ph^2	CO^2

et, précisément, les corps qui correspondent à quatre

volumes sont ceux où il admettait les atomes doubles, et dont il eût pu dédoubler la formule.

Gmelin fit remarquer que la notion de l'atome double n'avait pas de raison d'être. Pourquoi, en effet, puisque l'atome est la plus petite quantité de matière qui puisse entrer en combinaison, ne pas donner ce nom à l'atome double, puisque nous ne voyons jamais une quantité plus petite d'hydrogène? Aussi revint-il aux formules en équivalents, représentant l'eau par HO ($\text{H} = 1$ $\text{O} = 8$).

Il faut arriver à Gerhardt pour voir sortir de l'oubli la loi d'Avogadro, qui servit de base à son système de notation. En admettant ce principe que les molécules de tous les corps gazeux occupent 2 volumes, si un atome d'hydrogène en occupe 1, Gerhardt fit remarquer que, dans les formules de tous les composés organiques, les atomes de carbone et d'oxygène entrent avec des équivalents pairs; de même, dans toutes les réactions où il y a mise en liberté d'eau ou d'acide carbonique, c'est toujours H^2O^2 ou C^2O^4 qui s'éliminent. Retournant alors le raisonnement de Gmelin, contre la théorie que celui-ci avait proposée, il conclut que, si l'oxygène et le carbone existent toujours par multiples de O^2 ou de C^2 , c'est que les nombres admis pour C et pour O sont moitié trop faibles; il proposa ainsi de doubler les poids atomiques d'un certain nombre de corps, et, comparant tous les protoxydes à l'eau, il écrivit l'oxyde de calcium Ca^2O , l'oxyde de zinc Zn^2O .

Étendant ensuite ces notions aux corps simples eux-mêmes, Gerhardt considéra les molécules des corps simples comme formées de deux atomes,

hypothèse déjà émise par Avogadro en 1811, reprise et développée en 1833 par Gaudin (1), qui avait déjà émis l'idée que la molécule de mercure n'était formée que d'un seul atome. Si Gerhardt eût connu ce mémoire, il n'eût pas fondé sur la densité de vapeur du mercure sa comparaison entre l'oxyde mercurique et l'eau.

En 1849, M. Regnault, s'appuyant sur la loi de Dulong et Petit, que nous allons exposer dans les pages suivantes, fit remarquer qu'un certain nombre de ces métaux conduisaient à des nombres moitié de ceux qu'indiquait la théorie, et M. Cannizzaro, s'appuyant sur les belles découvertes de M. Wurtz, relatives aux radicaux diatomiques, admit de même la diatomicité d'un certain nombre de métaux, dont il proposa, en conséquence, de doubler le poids atomique. C'est ainsi que fut fondé le système des poids atomiques dont je donnerai plus loin le tableau.

Je ne rappellerai pas ici les procédés qui ont été suivis pour la détermination de ces nombres; il me suffira de mentionner les noms de Berzelius, Marignac, Dumas, Erdmann et Marchand, Stas, etc., qui ont entrepris sur ce sujet des travaux si remarquables par leur précision.

Si les poids atomiques, tels que nous les avons fixés, représentent réellement les poids relatifs des atomes, nous devons nous attendre à retrouver des relations simples entre les poids et les propriétés physiques et chimiques de ces corps. C'est ce que nous allons étudier sommairement, cette étude de-

(1) *Recherches sur la structure intime des corps inorganiques définis*. Gaudin, *Ann. Chimie et Phys.*, 2^e s., t. LII, p. 113.

vant servir de vérification aux nombres trouvés plus haut.

Je ne parlerai pas du rapport de ces poids atomiques avec la loi d'Avogadro, puisque Gerhardt, créateur du système actuel, s'est principalement appuyé sur cette loi, pour établir les formules des corps composés qui lui ont servi de point de départ pour fixer les poids atomiques. Je rappellerai seulement qu'il y a harmonie absolue entre cette loi et les nombres admis aujourd'hui.

En 1819, Dulong et Petit, à la suite de leurs mémorables expériences sur les chaleurs spécifiques, énoncèrent la loi suivante : Le produit AC de la chaleur spécifique C, par l'équivalent chimique A, d'un corps simple quelconque, est un nombre constant.

En 1849, M. Regnault (1) fit remarquer que la loi de Dulong et Petit présentait un certain nombre d'exceptions qu'il attribua à une détermination vicieuse de l'équivalent : « Encore celles-ci rentrent-elles dans la loi générale, si l'on divise par deux les équivalents que nous avons adoptés... Il est d'ailleurs facile de se convaincre que ces nouveaux nombres proportionnels, déduits de la loi des chaleurs spécifiques et de celle de l'isomorphisme, satisfont à toutes les lois des combinaisons qui nous ont conduit à la considération des équivalents chimiques, et que rien ne s'oppose à ce que nous les adoptions à la place de ceux que nous avons d'abord choisis. » C'est ainsi qu'il fut conduit à proposer les « nombres proportionnels thermiques ». Avec les grandeurs ainsi

(1) Regnault, *Traité de Chimie*, 1831, t. III, p. 450.

déterminées, l'eau était représentée par H^2O , l'oxyde de potassium par K^2O , le sulfure d'argent par Ag^2S .

Voici les nombres adoptés aujourd'hui comme poids atomiques, en regard les chaleurs spécifiques et le produit.

	Poids atomiques.	Chaleurs spécifiques.	Produit.
Aluminium.	27,5	0,214	5,5
Antimoine	122	0,052	6,4
Argent.	108	0,057	6,1
Arsenic (cristallisé)	75	0,083	6,2
Bismuth	210	0,030	6,4
Bore cristallisé { à 233°	11	0,366	4,0
{ à 600°	11	0,5(?)	5,5
Brome solide.	80	0,084	6,7
Cadmium.	112	0,056	6,3
Carbone { diamant à 985°	12	0,459	5,5
{ graphite à 978°	12	0,457	5,5
Cobalt	58,6	0,106	6,3
Cuivre.	63,3	0,095	6,1
Étain.	118	0,054	6,5
Fer.	55,9	0,113	6,4
Indium	113,4	0,057	6,5
Iode.	126,8	0,054	6,8
Iridium.	196,7	0,032	6,4
Lithium	7	0,940	6,6
Magnésium.	24	0,249	5,9
Manganèse.	55	0,121	6,7
Mercure à — 59°.	200	0,032	6,4
Molybdène.	96	0,072	6,9
Nickel	58,6	0,032	6,4
Or.	196	0,032	6,4
Osmium	198	0,031	6,2
Palladium	106,2	0,059	6,3
Phosphore blanc à 19°. . .	31	0,189	5,9
Platine.	196,7	0,032	6,4
Plomb.	206,4	0,031	6,4

	Poids atomiques.	Chaleurs spécifiques.	Produit.
Potassium	39,1	0,165	6,5
Rhodium.	104,1	0,058	6,0
Ruténium	103,5	0,061	6,3
Sélénium.	79	0,076	5,9
Silicium à 232°.	28	0,202	5,7
Sodium.	23	0,293	6,7
Soufre.	32	0,177	5,8
Tellure.	128	0,048	6,1
Thallium.	203,6	0,033	6,8
Tungstène	184	0,033	6,1
Zinc.	64,9	0,095	6,1

On peut se convaincre par la seule inspection de ce tableau que la loi de Dulong et Petit est générale : c'est l'expression d'une grande loi physique; cependant certains nombres présentent des écarts.

Mais nous ne devons pas oublier que les nombres déterminés par l'expérience ne représentent pas les vraies chaleurs spécifiques; non seulement la chaleur absorbée sert à accroître l'énergie calorifique du corps, mais encore elle concourt à diverses modifications dans les propriétés physiques et chimiques. M. Regnault l'avait déjà fait observer : « Elle renferme plusieurs éléments qu'on n'est pas encore parvenu à en séparer, notamment la chaleur latente de dilatation et une portion de la chaleur latente de fusion, que les corps absorbent successivement à mesure qu'ils se ramollissent, souvent longtemps avant la température que l'on regarde comme leur point de fusion. » Ces incorrections physiques de la vraie chaleur spécifique seraient probablement éliminées si les corps étaient pris dans des conditions identiques au point de vue physique, par exemple à des

distances égales de leurs points de fusion. Ainsi, les trois éléments qui s'écartent le plus de la loi de Dulong et Petit, le carbone, le bore et le silicium, y rentrent, ainsi que l'a montré Weber, si l'on détermine leur chaleur spécifique à des températures voisines de 1000° .

Il est une autre cause d'erreur dans la valeur de la chaleur spécifique. Nous savons que la plupart des corps qui ne répondent pas exactement à la loi de Dulong et Petit peuvent exister sous plusieurs modifications allotropiques différant les unes des autres par une certaine quantité de chaleur absorbée. Le soufre, par exemple, obtenu par cristallisation de sa solution dans la benzine à une température de 80° , est en prismes rhomboïdaux obliques, tandis que, déposé de la même solution à la température ordinaire, il se présente en octaèdres orthorhombiques. Maintenus à la température ordinaire, les cristaux prismatiques se transforment en une agglomération de cristaux octaédriques qui ne garde plus du prisme que la forme extérieure, en dégageant une quantité de chaleur capable d'élever la masse de 12° .

La transformation inverse peut s'effectuer. Un cristal octaédrique maintenu vers 110° devient opaque, et se convertit en un amas de prismes clinorhombiques en absorbant de la chaleur.

Nous voyons donc que le soufre existe sous deux modifications dont chacune est stable à une température déterminée. Si donc, pour prendre la chaleur spécifique du soufre, nous plongeons dans l'eau froide un morceau de soufre préalablement chauffé à 100° , le soufre abandonnera la chaleur qui corres-

pond à son changement de forme cristalline et qui cependant ne doit point entrer dans l'expression de sa chaleur spécifique. Ce fait, que nous pouvons analyser facilement pour le soufre, doit se présenter pour d'autres corps et entacher d'erreur les déterminations des chaleurs spécifiques.

Quelle est donc la signification théorique de la loi de Dulong et Petit? Les quantités de chaleur absorbées par un même poids d'un corps simple pour passer de 0° à 1° sont inversement proportionnelles au nombre des atomes; autrement dit, il faut fournir une même quantité de chaleur aux atomes des différents corps simples pour élever leur température de 0° à 1° , ce que l'on exprime plus simplement en disant que : « tous les atomes ont la même capacité calorifique » (Dulong et Petit, 1819).

Des lois analogues ont été trouvées pour les chaleurs spécifiques des corps composés. Neumann, puis Regnault, ont montré que, dans une même classe de corps, le produit de la chaleur spécifique par le poids moléculaire est sensiblement constant; c'est ainsi que les protoxydes de plomb, de mercure, de nickel, de manganèse, de cuivre, donnent un produit sensiblement constant : 5, 7. De même, les sesquioxides de fer, d'arsenic, de chrome, de bismuth, d'antimoine, donnent un produit voisin de 13. L'analogie peut être étendue aux sels : ainsi les divers sulfates, les divers carbonates présentant des formules comparables, conduisent à des nombres très-voisins.

Wœstyn et Hermann Kopp ont généralisé cette loi. Ils ont admis que chaque atome conserve dans

le corps composé sa chaleur spécifique, autrement dit, que la chaleur spécifique moléculaire C est égale à la somme des chaleurs atomiques des composants. Ainsi, soit un corps de poids moléculaire P , composé de n atomes, de poids atomiques p et de chaleur spécifique c , de n' atomes de poids p' etc., on aura :

$$PC = n p c + n' p' c' + n'' p'' c''$$

Or nous venons de voir que pour les divers corps simples les produits $p c$, $p' c'$ étaient égaux entre eux et avaient comme valeur absolue 6,4. La relation précédente peut donc s'écrire :

$$RC = n \times 6,4 + n' \times 6,4 + n'' \times 6,4 = 6,4 (n + n' + n'') \\ PC = N \times 6,4$$

Cette loi n'est qu'une relation approchée; mais, en partant de relations théoriques, MM. Clausius, Hirn et M. Moutier ont démontré : 1° que la chaleur spécifique absolue est indépendante de l'état physique du corps, 2° que la loi de Wœstyn est vraie pour les chaleurs spécifiques absolues.

Nous ne devons pas oublier, ainsi que je l'ai fait remarquer plus haut, que nous ne connaissons pas la chaleur spécifique absolue des corps, et que par conséquent la loi de Wœstyn appliquée aux chaleurs spécifiques données par l'expérience ne se vérifiera pas exactement. M. Moutier, au moyen d'hypothèses que je ne veux pas développer ici, a calculé la valeur théorique de la chaleur spécifique absolue. Ces hypothèses paraissent légitimes dans le cas des gaz parfaits où le travail interne semble très-faible.

Elles ne sont plus applicables aux solides et aux liquides.

Ces lois nous montrent que, si les corps réputés simples aujourd'hui ne le sont pas réellement, ils sont au moins dans un degré de complication comparable.

En 1819, Mitscherlich découvre la loi de l'isomorphisme que l'on pourrait ainsi formuler : La forme cristalline d'un corps ne change pas lorsque l'on remplace un atome d'un corps simple, par un atome d'un autre corps semblable; d'après cette loi, nous devons représenter les corps isomorphes par des formules analogues. Berzelius s'appuya sur ce principe pour déterminer le poids atomique du chrome. Il attribua à l'acide chromique la formule CrO^3 comparable à l'acide sulfurique SO^3 , à cause de l'isomorphisme des sulfates et des chromates; dès lors, l'oxyde de chrome devenait Cr^2O^3 et l'oxyde ferrique, l'alumine, etc., reçurent les formules Fe^2O^3 , Al^2O^3 . Ici donc, c'est l'isomorphisme qui a servi à fixer la formule du composé.

C'est sur une considération analogue que se fonda M. Regnault, pour rapprocher les sels cuivreux et les sels d'argent des sels de potassium et de sodium. « On trouve dans la nature à l'état cristallisé le sulfure de cuivre Cu^2S et le sulfure d'argent; ces deux minéraux présentent exactement la même forme cristalline. On y rencontre, en outre, des minéraux présentant la même forme cristalline et renfermant à la fois le sulfure de cuivre Cu^2S et le sulfure d'argent en quantités relatives variables à l'infini, de sorte que l'on est conduit à admettre que ces corps

peuvent se remplacer en proportions quelconques sans changer la forme cristalline du composé. Le sulfure de cuivre et le sulfure d'argent présentent donc tous les caractères de l'isomorphisme. On est donc en droit d'en conclure que le sulfure d'argent doit avoir le même mode de constitution que le sulfure de cuivre Cu^2S , et que la formule du sulfure d'argent doit s'écrire Ag^2S . Mais, si la formule du sulfure d'argent est Ag^2S , celle de l'oxyde d'argent doit être Ag^2O .

« Maintenant l'observation montre que le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre. Pour satisfaire à la loi de l'isomorphisme, il faudra donc écrire la formule du sulfate de soude $\text{Na}^2\text{O}, \text{SO}^3$ si l'on écrit celle du sulfate d'argent $\text{Ag}^2\text{O}, \text{SO}^3$. Mais les composés du potassium sont isomorphes avec ceux du sodium. On ne peut donc pas écrire leurs formules de deux manières différentes. La formule de la potasse doit donc être écrite K^2O (1). »

On voit donc quel puissant appui l'isomorphisme apporte aux nombres que nous avons adoptés comme poids atomiques.

Les atomes des différents corps simples, dont nous venons de fixer les poids relatifs, nous apparaissent avec des capacités de saturation différentes; ainsi, tandis que l'atome de chlore ne peut s'unir qu'à un seul atome d'hydrogène, 1 atome d'oxygène peut en fixer deux; un atome d'azote 3 et un atome de charbon 4. C'est ce fait que l'on rappelle, en disant que

(1) Regnault, *Cours de chimie*, 1851, t. III, p. 431.

le chlore est monoatomique, l'oxygène diatomique, l'azote triatomique, le charbon tétratomique. Cette relation, qui nous paraît toute simple maintenant que nous connaissons les vrais poids atomiques, a rencontré bien des difficultés, avant de s'introduire définitivement dans la science.

Les premiers nombres proportionnels représentaient les quantités des corps simples qui pouvaient se remplacer mutuellement, c'est-à-dire, qui s'équivalaient; aussi n'est-ce point sur les corps simples qu'ont été faites les premières recherches dans cet ordre d'idées.

Gay-Lussac, en étudiant la capacité de saturation des bases, Graham en étudiant celle des acides, montrèrent que l'idée d'équivalence ne suffit pas à rendre compte des faits observés.

Williamson, généralisant cette idée émise par Laurent qu'un grand nombre de corps pouvaient être rapportés au type de l'eau, reconnut que, si l'acide acétique peut être considéré comme l'hydrate d'acé-

tyle $\begin{array}{c} \text{C}^2\text{H}^3\text{O} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$ correspondant à l'eau $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array} \right.$, l'acide sulfurique ou hydrate de sulfuryle devait être rapporté à 2 molécules d'eau $\begin{array}{c} \text{H}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O}^2 \\ \text{O}^2 \end{array} \right.$ et écrit $\begin{array}{c} \text{SO}^2 \\ \text{H}^2 \end{array} \left\{ \begin{array}{c} \text{O}^2 \\ \text{O}^2 \end{array} \right.$.

Ainsi s'introduisit dans la science l'idée de la non-équivalence des radicaux, l'acétyle pouvant remplacer 1 atome d'hydrogène, c'est-à-dire étant univalent, le sulfuryle pouvant remplacer 2 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire étant bivalent.

Dans un mémorable mémoire sur la constitution

des composés glycériques, M. Wurtz (1) montra que la glycérine doit être rapportée au type de l'eau 3 fois condensée $\begin{matrix} \text{H}^3 \\ \text{H}^3 \end{matrix} \left\{ \text{O}^3 \right.$ et que le radical C^3H^5 y tient la place de 3 atomes d'hydrogène, c'est-à-dire est trivalent, rapprochant avec raison la glycérine de l'acide phosphorique ordinaire $\begin{matrix} \text{PO} \\ \text{H}^3 \end{matrix} \left\{ \text{O}^3 \right.$.

Dans ce mémoire, M. Wurtz fit remarquer que, C^3H^8 représentant le carbure d'hydrogène saturé, la soustraction de 1 atome d'hydrogène donne C^3H^7 , le propyle, radical univalent; la soustraction de 2 atomes d'hydrogène donne C^3H^6 , le propylène bivalent; la soustraction de 3 atomes d'hydrogène donne le glycéryle trivalent. C'est cette considération qui l'a conduit à la découverte des glycols.

Voici donc la notion de la valeur différente de substitution, ou, ce qui est la même chose, de la valeur de combinaison des radicaux nettement établie; et, chose importante, cette valeur est mesurée par le nombre d'atomes d'hydrogène nécessaire pour arriver à la combinaison saturée.

M. Odling émit le premier l'idée que les corps simples avaient des valeurs de substitution différente; ainsi, tandis qu'il représentait la potasse par $\begin{matrix} \text{K}' \\ \text{H} \end{matrix} \left\{ \text{O} \right.$, il représentait l'oxyde de fer par $\begin{matrix} \text{Fe}'' \\ \text{H}^3 \end{matrix} \left\{ \text{O}^3 \right.$; de même M. Odling considéra l'azote comme triatomique, le soufre, l'oxygène comme diatomiques.

M. Kékulé introduisit bientôt une modification

(1) *Ann. de Chimie et de Physique* (3), t. LXIII, p. 49.

importante dans cette théorie de l'« atomicité » des corps simples. Il établit d'abord que le carbone est un élément tétratomique, en montrant que dans le gaz des marais CH_4 , le chloroforme CHCl_3 , le perchlorure de carbone CCl_4 , le carbone est uni à 4 atomes de corps univalents; de même, dans l'acide carbonique CO_2 , le sulfure de carbone CS_2 , le carbone est uni à 2 atomes, soit de soufre, soit d'oxygène, que Odling avait montré être bivalents. Mais, si nous considérons les corps renfermant deux atomes de carbone dans leur molécule, le corps le plus hydrogéné que nous pourrions obtenir sera C^2H^6 , de même pour les corps en C^3 , nous ne pourrions jamais dépasser le corps C^3H^8 . Comment donc la capacité de saturation du carbone, qui est représentée par le nombre 12 dans C^3 , est-elle satisfaite avec 8 atomes d'hydrogène? C'est que les atomicités du carbone s'échangent entre les divers atomes de façon à les souder l'un à l'autre. Telle est la notion de la saturation réciproque des éléments polyatomiques, que Kékulé et Cooper introduisirent dans la science.

L'atomicité ou « valence » est cette propriété que possèdent les atomes de ne s'unir qu'à un nombre limité, souvent unique, d'autres atomes; c'est ainsi que, si le carbone peut fixer 4 atomes d'hydrogène, il pourra fixer 4 atomes de chlore, deux atomes de soufre qui équivalent aux 4 de chlore, 1 ou 2 atomes d'oxygène, et ainsi de suite.

L'atomicité ne régit que le mode suivant lequel les atomes se combinent. L'énergie de cette combinaison, la stabilité du corps formé ne sont nullement

sous sa dépendance; ainsi nous voyons l'union de l'hydrogène avec le chlore monoatomique s'effectuer avec une violente énergie, tandis que l'union de l'hydrogène au carbone tétratomique est difficile à obtenir. L'énergie des combinaisons est sous la dépendance de l'affinité.

Il faut donc distinguer avec soin la notion de l'atomicité de celle de l'affinité. Or le fait que nous avons énoncé précédemment de la facile saturation des atomicités des carbones entre eux nous montre l'affinité du carbone pour le carbone; ceci nous permet de concevoir pourquoi nous ne connaissons que des polymères probablement très-élevés de ce corps; enfin, comme l'a dit M. Wurtz : « L'affinité du carbone pour le carbone, telle est la cause de la variété infinie, de la multitude immense des combinaisons du carbone; c'est la raison d'être de la chimie organique. Nul autre élément ne possède au même degré cette propriété maîtresse de l'élément de carbone, cette faculté que possèdent les atomes de carbone de se combiner, de se river les uns aux autres de façon à former cette charpente si variable dans sa forme, ses dimensions, sa solidité, et qui sert en quelque sorte de point d'appui aux autres matériaux, je veux dire aux atomes des autres éléments. » (Wurtz, *la Théorie atomique*.)

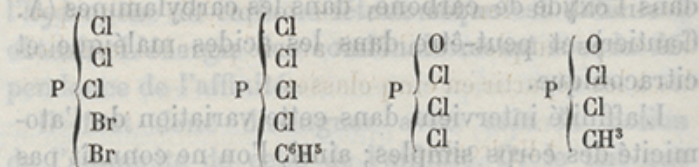
Mais, si l'atomicité est une propriété inhérente aux atomes, il s'en faut de beaucoup que cette propriété soit constante pour chacun d'eux et ne puisse être modifiée; ainsi, nous connaissons 2 chlorures d'iode : ICl et ICl_3 , 2 chlorures de phosphore; PCl_3 et PCl_5 ; l'iode nous apparaît tantôt comme univa-

lent, tantôt comme trivalent, le phosphore comme trivalent ou quintivalent; de même, le carbone tétratomique dans l'acide carbonique est diatomique dans l'oxyde de carbone, dans les carbylamines (A. Gautier) et peut-être dans les acides maléique et citraconique.

L'affinité intervient dans cette variation de l'atomicité des corps simples; ainsi, l'on ne connaît pas de combinaison hydrogénée de l'azote supérieure à Az H^3 , et ce même atome d'azote, saturé par 3 atomes d'hydrogène, peut encore fixer de l'acide chlorhydrique HCl en devenant quintivalent.

Mais cette variation de la valeur des atomes peut-elle se faire d'une façon quelconque? Dans la majeure partie des cas, lorsqu'un corps est susceptible d'affecter plusieurs valences, celles-ci ne diffèrent que par un multiple de 2; ainsi, l'azote trivalent peut devenir quintivalent; ainsi, l'iode, univalent dans le protochlorure d'iode ICl , devient trivalent dans le chlorure d'iode ICl^3 , quintivalent dans l'acide iodique, septivalent dans l'acide périodique. Ainsi que l'affinité avec laquelle elle a d'étroits rapports, la valence des atomes n'est pas une propriété absolue et immuable de ces atomes, et comment en serait-il autrement? Les différents corps qui existent dans une molécule exercent tous les uns sur les autres des actions réciproques; tandis que le phosphore triatomique dans le trichlorure PCl^3 n'a plus d'affinité pour l'hydrogène ou l'acide chlorhydrique, il peut encore s'unir à 2 atomes de chlore ou de brome en devenant quintivalent. Dans les composés saturés dérivés du phosphore, le pentachlorure, par exemple, on

peut remplacer 1 ou 2 atomes de chlore par des groupements équivalents et obtenir les composés :



mais jamais, à la place des radicaux alcooliques ou phényles, on ne pourra mettre d'hydrogène, les corps ainsi engendrés n'étant pas stables.

Nous voyons donc que l'on ne peut désigner d'une façon absolue l'atmicité d'un élément; nous nous contenterons de dire que le phosphore, par exemple, joue le rôle d'un élément trivalent dans le trichlorure de phosphore PCl_3 , l'acide phosphoreux PO^3H^3 , et d'un élément quintivalent dans le perchlorure de phosphore PCl_5 , dans l'acide phosphorique PO^4H^3 .

La loi des proportions multiples nous apparaît comme un cas particulier de la théorie de l'atmicité, et, comme il arrive habituellement dans les sciences d'observation, elle a été connue avant la loi générale qu'elle a contribué à mettre en lumière.

Classification des corps simples. — Nous venons de voir que des considérations tirées de la loi d'Avogadro, de celle de Dulong et Petit, de l'isomorphisme, permettaient de légitimer le système de poids atomiques auquel nous nous sommes arrêtés. Ces nombres conduisent à des rapproche-

ments fort curieux entre les corps simples dont les propriétés sont comparables.

Depuis longtemps, M. Dumas avait cherché une classification fondée sur les propriétés chimiques des corps simples, et il était arrivé pour les métalloïdes à les répartir en cinq classes :

- 1 Hydrogène
- 2 Fluor, chlore, brome, iode.
- 3 Sélénium, soufre, oxygène.
- 4 Phosphore, arsenic, azote.
- 5 Bore, silicium, carbone.

Ce groupement est resté presque intact, encore aujourd'hui. La classification des métaux est un problème bien plus difficile à résoudre. Si, en effet, on trouve des familles de métaux bien nettes et bien délimitées, comme celle qui renferme le calcium, le baryum, le strontium, on trouve aussi des corps intermédiaires, qu'il faut rapprocher de plusieurs groupes à la fois. Ainsi le plomb se rapproche des métaux alcalins par le thallium, et du groupe précédent par l'isomorphisme et l'insolubilité des sulfates et des carbonates. Le cuivre se rapproche des métaux alcalins par l'argent, et du mercure par la plupart de ses propriétés. D'autre part, la division entre métaux et métalloïdes, proposée en 1811, par Berzelius, n'a plus de raison d'être aujourd'hui ; ainsi, à la famille de l'azote, se rattachent aujourd'hui le vanadium, l'antimoine, le bismuth, le niobium, le tantale ; à la famille du silicium, se rattachent : le titane, le zirconium, l'étain. La classification des corps simples était donc entièrement à faire, et,

si l'on en connaissait quelques groupes naturels, on ne savait au juste quelle place ils devaient occuper dans la classification générale.

M. Mendéléjeff a récemment attiré l'attention sur la concordance qui existe entre les propriétés physiques et chimiques des corps simples, et la variation périodique de leur poids atomique. Il a été conduit à proposer ainsi un mode de classification des corps simples.

Il range tous les corps simples par ordre croissant de poids atomiques et constate que les variations de propriétés, au lieu de suivre l'accroissement du poids atomique, parcourent plusieurs cycles ou périodes. Cette période est composée de sept corps, l'hydrogène formant à lui seul la première; c'est ainsi que nous aurons pour les quatorze premiers éléments :

Li = 7 ; Gl = 9, 4 ; Bo = 11 ; C = 12 ; Az = 14 ; O = 16 ; Fl = 19 ;
Na = 23 ; Mg = 24 ; Al = 27 ; Si = 28 ; Ph = 31 ; S = 32 ; Cl = 35,5.

Dans chacun de ces groupes, la densité et la volatilité augmentent jusqu'au quatrième terme, pour décroître ensuite; le volume atomique suit la loi inverse. Prenons par exemple le second groupe :

	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl
Densités.	0,97	1,75	2,67	2,49	1,84	2,06	1,38
vol. atomiques	24	14	10	11	16	16	27

L'atomicité des composés va en augmentant depuis le sodium jusqu'au silicium, pour décroître jusqu'à l'autre extrémité de la série. On peut du reste remarquer que la moitié gauche du tableau

correspond aux métaux, et la moitié droite aux métalloïdes; aussi la loi que suivent les composés chlorés ou hydrogénés est-elle fort simple. Celle que suivent les composés oxygénés est fort remarquable; si, en effet, pour rendre les observations comparables, on a soin de se reporter toujours à deux atomes de métal, on voit que la quantité d'oxygène augmente graduellement.

Na Cl; Mg Cl²; Al Cl³; (Si Cl⁴; Si H⁴); Ph H³; S H²; H Cl;
Na² O; Mg² O²; Al³ O³; Si² O⁴; Ph² O⁵; S² O⁶; Cl² O⁷.

Lorsque l'on veut étendre la loi périodique à tous les métaux, on rencontre bien des difficultés. On est d'abord forcé de laisser un certain nombre de lacunes dans le tableau; ces lacunes correspondent à des corps simples encore inconnus; mais là n'est pas la difficulté. Un certain nombre de métaux, le fer, le cobalt, le nickel d'une part; le ruthénium, le rhodium, le palladium, d'autre part; et enfin l'osmium, l'iridium et le platine, qui ont des poids atomiques fort voisins, ont aussi des propriétés semblables, et ne peuvent par conséquent rentrer dans la classification générale.

M. Mendéléjeff fait de plus remarquer que, dans chaque colonne verticale, les termes des séries paires se correspondent entre eux; il en est de même pour les séries impaires. Ce fait, joint à ce que *tous* les éléments qui ne rentrent pas dans la classification sont situés juste entre la fin d'une série et le commencement d'une période impaire, font prévoir que la série devra probablement être doublée; c'est cette série

H = 1	Li	Gl	Bo	C	Az	O	Fl			
Poids atomiques. .	7,02	9,3	11,0	12	14,04	15,96	19,2			
Densités.	0,59	2,1	2,68	3,3						
Vol. atomiques. . .	11,9	4,4	4,1	3,6						
	Na	Mg	Al	Si	Ph	S	Cl			
Poids atomiques. .	23	24	27,3	28	31	32	35,5			
Densités.	0,97	1,74	2,49	2,56	2,3	2,4	1,38			
Vol. atomiques. . .	23,7	13,8	10,7	11,2	13,5	15,7	25,7			
	K	Ca	?	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Poids atomiques. .	39,14	39,90		48	51,2	52,4	54,8	55,9	58,6	58,6
Densités.	0,86	1,57			5,5	6,8	8,0	7,8	8,5	8,8
Vol. atomiques. . .	45,4	25,4			9,3	7,7	6,9	7,2	6,9	6,7
	Cu	Zn	Ga	?	As	Se	Br			
Poids atomiques. .	63,3	64,9	69,9		74,9	78	79,75			
Densités.	8,8	7,15	5,96		5,67	4,6	2,97			
Vol. atomiques. . .	7,2	9,1	11,7		13,2	16,9	26,9			
	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	?	Ru	Rh	Pd
Poids atomiques. .	85,2	87,2	89,6	90	94	95,8		103,5	104,2	106,2
Densités.	1,52	2,50		4,15	6,27	8,6		11,3	12,1	11,5
Vol. atomiques. . .	56,1	34,9		21,7	15,0	11,1		9,2	8,6	9,2
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I			
Poids atomiques. .	108	111,6	113,4	117,8	122	128	127			
Densités.	10,5	8,65	7,42	7,29	6,7	6,15	4,95			
Vol. atomiques. . .	10,3	12,9	15,3	16,1	18,2	20,5	25,6			
	Cs	Ba	Ce	La	?	Di				
Poids atomiques. .	132,15	136,8	137	139		147				
Densités.		3,75								
Vol. atomiques. . .		36,5								
	?	?	Er	?	Ta	W	?	Os	Ir	Pt
Poids atomiques. .			170,6		182	84		198,6	196,7	196,7
Densités.					10,8	19,1		21,4	21,15	21,13
Vol. atomiques. . .					16,9	9,6		9,3	9,3	9,3
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi					
Poids atomiques. .	196,2	200	203,6	206,4	210					
Densités.	19,3	13,6	11,8	11,8	9,8					
Vol. atomiques. . .	10,2	14,7	17,1	18,1	21,1					
				Th	U					
Poids atomiques. .				233,9	240					
Densités.				7,7	18,3					
Vol. atomiques. . .				30,4	13,1					

double que M. Mendéléjeff désigne sous le nom de grande période.

Il y a encore, dans cette classification, d'autres points difficiles à admettre. Ainsi, le poids atomique du tellure devrait être modifié pour lui permettre d'occuper la place que nous lui avons assignée. Enfin, j'ai signalé en commençant l'existence d'un certain nombre de vides dans le tableau de classification. Ces vides correspondent à des corps inconnus aujourd'hui, mais qui seront peut-être découverts un jour. Et depuis le mémoire de M. Mendéléjeff (1871), M. Lecoq de Boisbaudran, guidé par les idées théoriques différentes, fondées sur l'analogie des propriétés spectrales des métaux d'un même groupe, a découvert le gallium, qui correspond à l'ékaluminium de M. Mendéléjeff. Ajoutons du reste que M. Mendéléjeff avait annoncé comme poids atomique 68 au lieu de 69,9; enfin, qu'il avait prédit à l'oxyde d'ékaluminium des propriétés fortement acides que ne possède pas l'oxyde de gallium.

On voit donc que, si la classification de M. Mendéléjeff met bien des points en lumière, on ne peut cependant la considérer que comme un premier pas vers la classification véritable.

Groupement des atomes entre eux. —

Nous venons d'étudier les propriétés fondamentales des atomes. Nous devons nous demander maintenant quels sont les rapports que ces atomes peuvent affecter entre eux. D'abord nous ne pouvons admettre, comme on l'a supposé autrefois, que la combinaison ait pour effet de fondre en une seule la masse des

atomes; en effet, soit que l'on se représente l'atome comme formé d'une particule élémentaire et par conséquent impénétrable, soit qu'on le considère comme centre de mouvements, l'impossibilité de transformer les corps simples les uns dans les autres nous montre que les atomes conservent leur individualité, se juxtaposant simplement à leurs voisins pour former les composés.

Cette juxtaposition se fait-elle sans ordre déterminé, ou bien les atomes sont-ils orientés et dans une position fixe dans la molécule? Telles sont les questions que nous allons avoir à discuter. Prenons une molécule d'ammoniaque; nous savons qu'elle renferme un atome d'azote et trois d'hydrogène; combinons-la à de l'acide chlorhydrique; traitons le chlorhydrate d'ammoniaque formé par de l'acide sulfurique, nous donnerons naissance à un nouveau corps, du sulfate d'ammoniaque; celui-ci, traité par la potasse, reproduira la molécule d'ammoniaque primitive. Voici donc cet atome d'azote et ces trois atomes d'hydrogène qui ont été successivement mis en présence dans la même molécule des éléments constituants de l'acide chlorhydrique et de l'acide sulfurique; et cependant on peut en retirer avec la plus grande facilité l'azote uni à l'hydrogène. Si l'on se rappelle combien est faible l'affinité de ces deux corps l'un pour l'autre, on est conduit à admettre que cet azote et cet hydrogène ont gardé des relations intimes dans la molécule du chlorhydrate et du sulfate d'ammoniaque, c'est-à-dire que les atomes forment dans la molécule des groupes déterminés susceptibles de se transporter sans altération d'une

combinaison dans une autre. C'est à ces groupes d'atomes que l'on a donné le nom de radicaux.

A ces groupements appartiennent des propriétés, soit physiques, soit chimiques, soit organoleptiques, que l'on retrouve dans tous les composés qui les contiennent; c'est ainsi que la saveur amère, le pouvoir rotatoire, les propriétés toxiques énergiques de la strychnine se retrouvent dans tous ses sels.

Il est une autre raison entièrement différente et qui nous conduit également à la nécessité des groupements intramoléculaires; cette raison est tirée de l'isomérisie. On range sous le nom d'isomères tous les corps qui, possédant la même composition centésimale, sont cependant différents. Cette définition de l'isomérisie est extrêmement large; aussi les isomérisies des divers corps ne sont-elles point comparables et doivent-elles être rangées sous plusieurs chefs différents.

Nous avons déjà signalé (page 19) l'isomérisie que présentent entre eux les divers carbures de la série de l'éthylène; ces isomérisies tiennent au nombre d'atomes différents dans chaque molécule; c'est ce que l'on désigne sous le nom de polymérisie. L'isomérisie des corps simples, que l'on a désignée sous le nom d'allotropie, est évidemment de nature très-diverse; ainsi l'ozone est un produit de condensation de l'oxygène, le soufre mou diffère du soufre ordinaire par une certaine quantité de chaleur.

Il en est de même du dimorphisme, dont les causes, peu élucidées, semblent se rapporter à des actions fort diverses. Ne sait-on pas, en effet, que les anhydrides arsénieux, vitreux et amorphes, qui diffèrent

l'un de l'autre par leur solubilité, se transforment l'un dans l'autre en perdant de la chaleur, soit perceptible au thermomètre, soit sous forme de radiation lumineuse?

Ces différentes formes d'isomérisie peuvent s'expliquer par des différences de groupement des molécules entre elles, peut-être même par des cas de polymérie. Dans le cas du soufre, en effet, le dimorphisme paraît être en rapport avec une complication plus grande de la molécule. Nous ne pouvons donc tirer aucune induction de ces faits pour la question qui nous occupe.

Il est au contraire une autre classe d'isomérisies dont l'étude nous donne de précieux renseignements sur les groupements intramoléculaires; ce sont les isomérisies proprement dites.

On connaît un certain nombre de corps qui présentent la même composition centésimale et la même densité de vapeur, partant le même poids moléculaire; tels sont, par exemple, l'acétate de méthyle et le formiate d'éthyle, qui répondent tous deux à la formule $C^3H^6O^2$; leurs molécules, composées toutes deux des mêmes éléments, devraient être identiques, si les atomes n'étaient pas groupés; mais l'expérience nous apprend que ces corps, malgré de grandes analogies dans leurs propriétés physiques, diffèrent essentiellement; en effet, sous l'influence de la potasse, l'un se dédouble en acétate de potasse et alcool méthylique, et l'autre en formiate de potasse et alcool ordinaire. Nous voyons donc ici la préexistence des groupements atomiques à l'intérieur de la molécule. Du reste, ce ne sont pas les seuls

corps connus répondant à cette formule; l'acide propionique, dont le point d'ébullition est 98° , le glycide qui a le sien vers 157 , sont encore exprimés par la formule $C^3H^6O^2$. Quelle différence de propriétés entre ces divers corps, que l'on ne sait transformer les uns dans les autres!

Il est en outre des cas d'isoméries plus fines, moins apparentes; telles sont celles des alcools propylique et isopropylique. Ces corps, tous deux alcools, formant des dérivés étherés absolument comparables, se distinguent nettement par leurs produits d'oxydation, l'un donnant l'acétone, l'autre l'aldéhyde propionique, puis l'acide propionique. De telles isoméries se rencontrent très-fréquemment et ne sauraient être possibles, si les atomes n'affectaient pas des rapports déterminés et constants à l'intérieur de la molécule.

M. Dumas, en 1837, s'exprimait ainsi : « Les différences par polymorphisme résident dans le groupement des molécules composées qui d'ailleurs restent intactes, et les différences qui constituent l'isométrie atteignent le groupement des atomes élémentaires eux-mêmes. »

Les isoméries si multiples et si bien observées des dérivés de la benzine sont peut-être les plus démonstratives et méritent quelques développements.

Nous connaissons trois composés acides répondant à la formule brute $C^7H^6O^3$; ces acides sont bien différents car ils fondent : l'acide salicylique à 155° ,

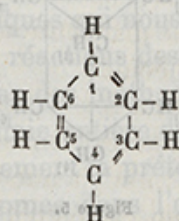
(1) *Philosophie chimique*, p. 317.

l'acide métoxybenzoïque à 200°, et l'acide paraoxybenzoïque à 210°. Chauffés avec la chaux, ils se dédoublent tous les trois en phénol et acide carbonique. Leurs modes de formation, de dédoublement, conduisent à admettre dans ces corps l'existence des groupes $C^6H^5O-CO^2H$ identiques pour tous les trois. Nous ne pouvons donc concevoir l'isomérisie de ces composés que par un mode d'union différent de ces deux groupes. Par suite, les isomérisies de position, comme on les appelle, nous fournissent des indications sur le mode de distribution probable des divers atomes dans la molécule.

L'expérience nous a révélé l'existence de trois isomères de tous les dérivés bisubstitués de la benzine, $C^6H^4X^2$ ou C^6H^4XY ; il n'y a aucune exception à cette règle, et dans aucun cas on n'a pu préparer un quatrième isomère. Tous ces corps forment trois séries parallèles que l'on a désignées par les préfixes : ortho, méta et para. Dans chaque série on peut faire dériver tous les corps les uns des autres; ils conservent les mêmes relations d'isomérisie avec les corps analogues appartenant aux séries voisines.

C'est ainsi que, dans la série para que nous choisissons comme exemple, il existe une paradinitrobenzine $C^6H^4(AzO^2)^2$ fusible à 171°,5. L'action du sulfure d'ammonium la transforme en paranitraniline $C^6H^4(AzO^2)(AzH^2)$. L'azotate de cette base, sous l'action de l'acide azoteux, se transforme en azotate de diazobenzol $C^6H^4(AzO^2)(Az^2AzO^3)$ susceptible d'échanger son groupement diatomique (Az^2AzO^3) contre Cl, Br, OH, etc. On obtient ainsi la parachloro, parabromo nitrobenzine, le paranitrophénol;

etc. En partant de l'ortho- ou de la métadinitrobenzine, on parcourt des cycles de réactions identiques, mais en obtenant sans cesse des dérivés isomériques des précédents. La constance de cette isomérisie est exprimée par les différents schémas destinés à représenter la benzine. Kékulé, en 1867, a proposé de figurer la benzine comme un hexagone à chaque sommet duquel se trouve un groupe CH. La figure suivante fait immédiatement comprendre cette disposition :



Les différences que l'on observe parmi les dérivés bisubstitués s'expliquent suivant que les radicaux occupent les places 1, 2, ou, ce qui revient au même, 1, 6; c'est la série ortho; ou bien les places 1, 3 ou 1 et 5, c'est la série méta; enfin les places 1, 4; c'est la série para. Cette formule de la benzine permet de représenter les isomérisies de position qui ne pouvaient l'être par les formules indiquant uniquement les groupes que nous avons constatés dans la molécule. Cependant cette formule offre une difficulté. Pour satisfaire à la tétravalence du carbone, il faut admettre qu'un charbon quelconque échange une valence avec un de ses voisins, et deux avec l'autre, comme nous l'avons représenté plus haut par un double trait.

Dès lors les dérivés 1-2 et 1-6 ne devraient plus être identiques, puisque la liaison des atomes de carbone est différente, et l'on devrait connaître deux dérivés ortho, ce qui est contraire à l'expérience.

Ladenburg a proposé en 1869 un autre graphique pour représenter la benzine. Celui-ci est d'accord avec tous les dérivés connus. Il suppose chacun des groupes CH de la benzine fixés aux sommets d'un prisme triangulaire, comme le représente la figure :

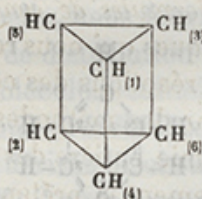


Figure 5.

On voit donc comment l'étude des isoméries nous conduit à concevoir des groupements d'atomes, et à leur attribuer des relations fixes. Nous allons étudier maintenant les procédés qui nous permettent de découvrir ces groupements et ces positions, c'est-à-dire d'arriver aux formules de constitution.

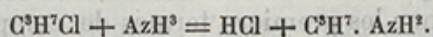
CHAPITRE IV

FORMULES DE CONSTITUTION.

Les formules développées auxquelles nous donnons le nom de *formules de constitution* sont des expressions graphiques qui nous représentent, d'une façon abrégée, les réactions des corps ; elles ne sont pas déterminées par des méthodes arbitraires, mais découlent de la chimie entière des substances.

Elles n'ont nullement la prétention d'indiquer la disposition des atomes dans l'espace, mais seulement de nous fournir une idée sur les rapports que les différents atomes, qui composent la molécule, affectent entre eux.

Il est évident que le dédoublement de la propylamine par le gaz chlorhydrique en chlorure de propyle et en ammoniac nous donne une idée sur la nature des constituants immédiats de ce corps. Nous pouvons envisager la propylamine comme résultant de l'union du chlorure de propyle et de l'ammoniac avec élimination des éléments de l'acide chlorhydrique, et de fait il suffit de chauffer ces deux corps pour effectuer la réaction dans le sens indiqué :



Par l'interprétation rationnelle des résultats d'expérience, nous arrivons donc à une formule partiel-

lement développée de la propylamine. Cette formule ne représente pas l'union des atomes constituant de la molécule entre eux. Aussi n'est-elle pas une véritable formule de constitution. Pourtant cet exposé nous a permis d'établir que les procédés d'analyse et de synthèse peuvent nous mettre sur le chemin de déterminer la constitution partielle des composés.

Il nous reste à signaler un troisième mode d'opérer dont nous disposons pour arriver à la fixation de la constitution des composés, c'est la substitution. Et cette méthode nous fournit des indications plus précises sur le groupement des atomes. Elle nous permet d'aller plus loin dans cette voie et de nous faire une idée sur la saturation réciproque des atomicités des divers éléments, en un mot de figurer la constitution des composés chimiques.

Lorsque, par des réactions simples, nous pouvons faire entrer dans la molécule d'un corps un groupe d'éléments de constitution connue, nous sommes certainement en droit de représenter ce groupe comme tel dans le nouveau composé engendré. D'un autre côté, si, par des procédés réguliers, nous réussissons à enlever à une substance un groupe d'éléments, de telle sorte qu'il se forme un composé de constitution connue, dans lequel figure le groupe que nous avons enlevé au corps primitif, nous sommes autorisés encore à conclure à la préexistence de ce groupe sans la substance soumise à l'examen.

Mais, pour les premiers termes de comparaison, quelles sont les méthodes qui nous permettent d'établir leur constitution?

Tous les composés organiques peuvent être ramenés à des termes fondamentaux, les hydrocarbures. Ils peuvent tous en être dérivés par substitution d'un ou de plusieurs groupements fonctionnels à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène.

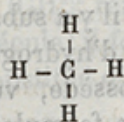
Nous aurons donc à montrer par quelles méthodes on parvient à déterminer la constitution :

1° d'un hydrocarbure,

2° d'un groupement fonctionnel.

Prenons pour exemple le premier hydrocarbure saturé de la série grasse, le méthane CH_4 .

Le carbone est un élément tétratomique, ou quadrivalent. Dans le méthane, ces quatre valences sont satisfaites par quatre atomes d'hydrogène univalents. Il est donc clair que, dans le méthane, le carbone est uni à l'hydrogène d'une manière représentée par le schéma.



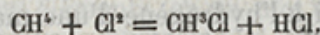
Dans ce carbure, les quatre atomes d'hydrogène sont équivalents entre eux; c'est-à-dire qu'il ne peut y avoir de composés monosubstitués isomériques. En effet, l'expérience ne nous a donné qu'un seul chlorure, bromure, iodure de méthyle, un seul alcool méthylique, etc. Cette équivalence des atomes d'hydrogène implique nécessairement l'équivalence des atomicités du carbone.

Pour un autre élément, l'azote, l'équivalence des atomicités a été prouvée par l'expérience directe.

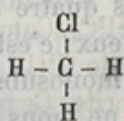
MM. V. Meyer et Lecco ont démontré que les

deux composés, iodure de diméthyl-diéthyle-ammonium et iodure de diéthyl-diméthyle-ammonium obtenus par l'action de l'iodure de méthyle sur la diéthylamine, et de l'iodure d'éthyle sur la diméthylamine, ne sont point isomériques, mais identiques. Il en est de même des iodures de triéthylbenzyle-ammonium obtenus par l'action soit de l'iodure d'éthyle sur la benzylamine, soit de l'iodure de benzyle sur la triéthylamine. Nous admettrons donc, en vertu de ces faits, l'équivalence des atomicités d'un élément polyatomique.

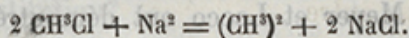
Si, d'un autre côté, nous traitons le méthane par le chlore, nous le transformons en chlorure de méthyle; en même temps il se forme de l'acide chlorhydrique :



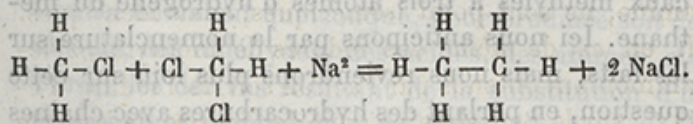
Dans cette réaction, il y a substitution d'un atome de chlore à un atome d'hydrogène du méthane, et le chlorure formé possède, vu l'équivalence des atomes d'hydrogène, la formule de constitution :



Si l'on soumet le chlorure de méthyle ainsi préparé à l'action du sodium, ce dernier s'empare du chlore de deux molécules de chlorure de méthyle, et les deux restes s'unissent pour engendrer le diméthyle ou éthane :

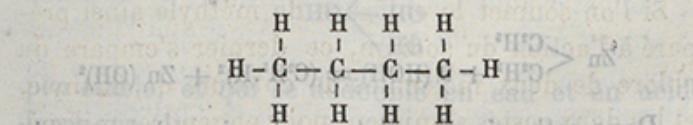


Dans ce diméthyle, les deux atomes de carbone se trouvent unis l'un à l'autre par une atomieité. La réaction peut donc être représentée graphiquement par le schéma suivant :



Cette formule du diméthyle nous montre que les deux atomes de carbone sont unis l'un à l'autre par une atomieité. Cette saturation réciproque des atomes de carbone fut mise en avant par Kékulé et par Cooper, ainsi que nous l'avons dit plus haut. Elle a subi une preuve expérimentale dans le cas présent. Schorlemmer, en traitant par le chlore le diméthyle ainsi préparé, l'a transformé en chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$. Le composé $(\text{CH}^3)^2$ renferme donc certainement C^2 dans sa molécule; il forme une individualité chimique, et il est constitué d'après le schéma représenté.

Le diméthyle soumis à l'action du chlore fournit le chlorure d'éthyle $\text{C}^2\text{H}^5\text{Cl}$. Celui-ci, traité par le sodium, donne du diéthyle C^4H^{10} ou $(\text{C}^2\text{H}^5)^2$, en vertu de la réaction déjà inscrite. Ce nouveau carbure possède la structure :

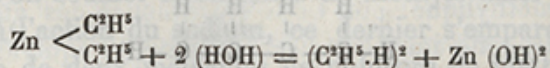


D'après sa formation, il est impossible de lui en attribuer une autre.

Ce diéthyle n'est pas le seul butane que nous connaissions. Il existe un isomère de ce carbure, le triméthylméthane. Comme son nom l'indique, cet hydrocarbure résulte de la substitution de trois radicaux méthyles à trois atomes d'hydrogène du méthane. Ici nous anticipons par la nomenclature sur les faits, mais nous reviendrons plus loin sur cette question, en parlant des hydrocarbures avec chaînes latérales.

Nous sommes donc ainsi arrivés progressivement à la production d'hydrocarbures renfermant plusieurs atomes de carbone dans la molécule, et, à chaque jalon de l'échelle, nous sommes à même d'attribuer au carbure une formule de constitution basée sur l'expérience, c'est-à-dire représentant le groupement des atomes dans la molécule. C'est d'après ce procédé que l'on a élucidé la nature de la molécule des hydrocarbures à chaînes continues, comme on les a nommés.

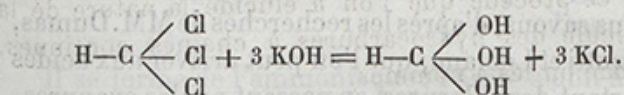
Cette méthode n'est pas la seule qui puisse nous conduire à cette formule. Nous savons que les hydrocarbures saturés se forment par l'action de l'eau sur les composés organo-métalliques. Frankland a démontré que le zinc-éthyle traité par l'eau donne du diméthyle ou hydrure d'éthyle, identique avec l'éthane dérivé du chlorure de méthyle :



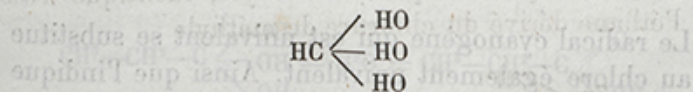
Dans cette réaction l'atome de zinc s'empare des deux groupes (OH) de deux molécules d'eau pour former l'hydrate de zinc. Il reste alors deux atomes

d'hydrogène, qui s'unissent chacun à un des deux groupes C^2H^5 du zinc-éthyle, pour engendrer le composé $C^2H^5.H$ ou hydrure d'éthyle. Cet atome d'hydrogène peut être remplacé par un groupement fonctionnel univalent quelconque, pour produire soit des alcools, des aldéhydes, des acides, des amines, etc. Parmi les dérivés résultant de la substitution d'un groupement fonctionnel à un atome d'hydrogène du carbure, prenons un acide pour exemple. Comment détermine-t-on la constitution de ce groupe fonctionnel?

M. Dumas a démontré que le chloroforme, ou méthane trichloré $CHCl^3$, traité par la potasse, fournit l'acide formique, le plus simple des acides organiques carboxylés. Cette réaction peut être figurée comme il suit :



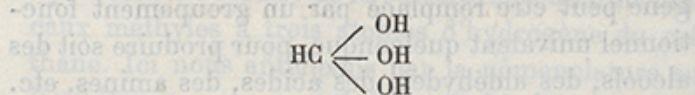
Le potassium enlève au chloroforme ses trois atomes de chlore pour former du chlorure de potassium. Il reste donc le radical trivalent $HC \equiv$ d'un côté, et trois groupes (OH) univalents d'autre part. Ces restes, se combinent et engendrent le composé :



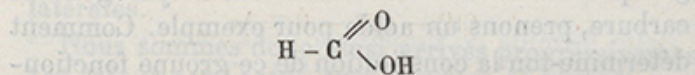
peu stable, et qui se dédouble en eau et en acide formique (1).

(1) Le composé $CH(OH)^3$ est l'hydrate de l'acide formique, bouillant à $107,5$. Liebig a décrit un hydrate de l'acide acétique, qui, d'après M. Grimaux, fond à $-11,7$. Cet hydrate serait aussi un

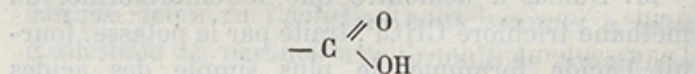
Cette élimination d'eau s'effectue évidemment entre deux groupes (OH); ce n'est pas possible autrement. Le composé passager



en perdant de l'eau, devient :

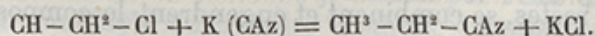


ou acide formique. Nous y voyons un groupement



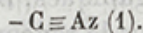
Nous le retrouverons par la synthèse suivante des acides organiques.

Nous savons, d'après les recherches de MM. Dumas, Malagutti et Leblanc, que l'on peut arriver aux acides en partant des chlorures, en passant par les cyanures. Les cyanures se forment par l'action des chlorures organiques sur le cyanure de potassium. Si nous opérons sur le chlorure d'éthyle, la réaction peut être représentée ainsi :

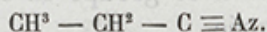


Le radical cyanogène qui est univalent se substitue au chlore également univalent. Ainsi que l'indique la synthèse de l'acide cyanhydrique au moyen du chloroforme et de l'ammoniaque, le cyanogène est composé d'un atome de carbone et d'un atome d'azote, composé de la formule $\text{CH}^3 - \text{C} (\text{OH})^3$. — Voir, à ce sujet, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIX, p. 474.

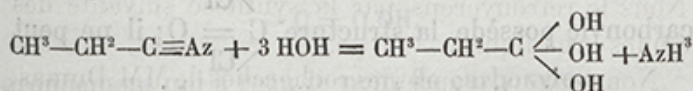
c'est-à-dire il résulte de la saturation de trois valences du carbone par l'azote triatomique, en laissant libre la quatrième valence du carbone. Il peut donc être figuré graphiquement par la formule



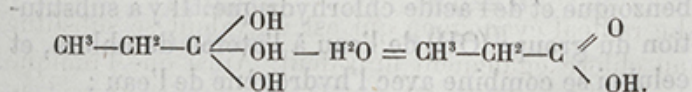
Notre formule du cyanure d'éthyle devient donc :



Si nous soumettons ce cyanure à l'action hydratante de la potasse bouillante, il se transformera en acide. Nous ne ferons pas intervenir la potasse, mais l'eau seulement dans l'équation, car, au point de vue théorique, ceci est indifférent :



Il se forme de l'ammoniaque ; l'azote s'unit à trois atomes d'hydrogène, et les trois groupes (OH), qui restent des trois molécules d'eau, se combinent avec le carbone du cyanogène ; puis il y a élimination d'eau dans le nouveau composé, comme nous l'avons vu plus haut dans la production de l'acide formique.



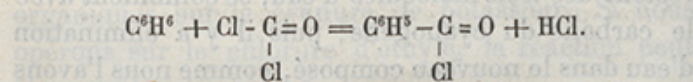
(1) M. Gautier a démontré que, dans les carbylamines, le cyanogène affecte la structure : $-Az \equiv C$. Le carbone est tétratomique dans les vrais cyanures. Il reste uni au carbone dans les transformations des cyanures, ce qui prouve la constitution de ce groupe dans ces composés.

Ce nouveau corps est un acide, l'acide propionique. Il représente de l'hydrure d'éthyle dans lequel un atome d'hydrogène est remplacé par le groupe $\text{— C} = \text{O}, \text{OH}$. Ce groupe est le groupement fonctionnel des acides organiques. Dans les acides organiques carboxylés nous le rencontrons toujours. Ces deux synthèses ne sont pas les seules qui nous autorisent à attribuer à ce groupe la constitution que nous avons indiquée.

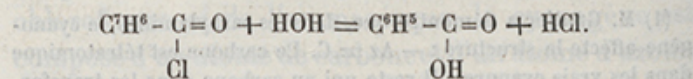
MM. Friedel et Crafts ont démontré que le chlorure de carbonyle CoCl_2 peut se fixer sur un hydrocarbure, pour donner un chlorure d'acide, en éliminant de l'acide chlorhydrique, lorsqu'on opère en présence de chlorure d'aluminium. Le chlorure de

carbonyle possède la structure $\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{Cl} \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$; il ne peut

pas en avoir d'autre. Lorsqu'il se combine avec un carbure d'hydrogène, la réaction se passe comme l'indique l'équation suivante :

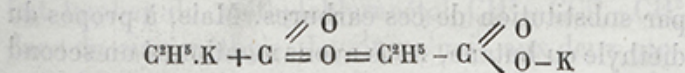


Le chlorure d'acide traité par l'eau donne de l'acide benzoïque et de l'acide chlorhydrique. Il y a substitution du groupe (OH) de l'eau à l'atome de chlore, et celui-ci se combine avec l'hydrogène de l'eau :

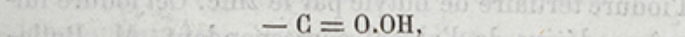


Ici de nouveau nous trouvons le groupement fonc-

tionnel — C = O.OH dans l'acide formé. Cette même constitution découle de la formation des acides par l'action du gaz carbonique sur la combinaison potassique de l'hydrocarbure (Wanklyn) ou bien sur un carbure aromatique en présence de chlorure d'aluminium (Friedel et Crafts). Le potassium-éthyle fournit ainsi l'acide propionique, sous forme de sel potassique :



Nous voyons donc que les acides carboxylés, obtenus par des procédés différents, renferment un groupement fonctionnel constitué d'après le schéma :



groupement qui a reçu le nom de carboxyle.

Par des considérations analogues, nous arrivons à établir pour chaque fonction chimique l'existence d'un groupement particulier dans la molécule.

Voici quelques-uns de ces groupements :

Alcools primaires	$-CH^2.OH$
Alcools secondaires	$=CH.OH$
Alcools tertiaires	$\equiv C.OH$
Aldéhydes	$-H.C = O$
Acétones	$=C = O$

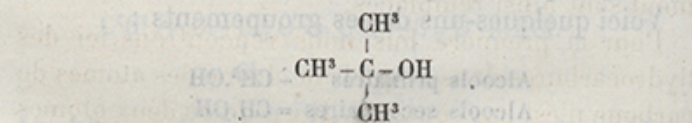
et ainsi de suite.

Il est évident que les groupements fonctionnels peuvent remplacer un, deux, trois, jusqu'à $2n + 2$ atomes d'hydrogène dans le carbure d'hydrogène de la série dite saturée ; ici n égale le nombre d'ato-

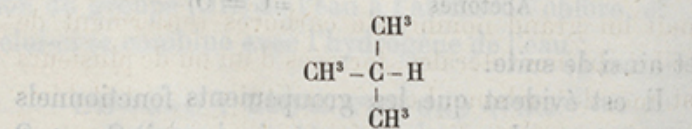
mes de carbone dans l'hydrocarbure. Ceci est le cas pour les groupements fonctionnels monovalents; pour les autres le nombre est plus restreint.

Jusqu'à présent nous n'avons envisagé que des hydrocarbures avec chaînes continues de carbone, c'est-à-dire dans lesquels chacun de ces atomes est uni au plus à deux autres atomes de carbone. Cette continuité de la chaîne découle de la synthèse par substitution de ces carbures. Mais, à propos du diéthyle ou butane, nous avons mentionné un second carbure de la formule $C^4 H^{10}$, le triméthyle-méthane. Ce carbure possède une constitution différente de celle du diéthyle. Comment l'a-t-on établie?

Le carbure dont il s'agit résulte de la réduction de l'iodure tertiaire de butyle par le zinc. Cet iodure lui-même dérive de l'alcool correspondant. M. Butlerow a préparé cet alcool par l'action de l'eau sur le produit de la réaction du zinc-méthyle sur le chlorure de carbonyle. Par cette préparation il est démontré que l'alcool possède la constitution :



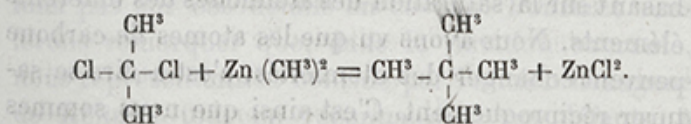
et le carbure, celle qui suit :



Les procédés qui ont fourni le triméthylcarbinol sont réguliers, mais leur exposé nous conduirait

trop loin. On pourrait préparer ce même carbure par l'action du sodium sur le mélange d'iodure d'isopropyle et d'iodure de méthyle, et enfin la synthèse de l'acide isobutyrique par le cyanure d'isopropyle conduit aux mêmes conclusions.

Le tétraméthyle-méthane C^3H^{12} est un exemple par lequel l'existence de chaînes latérales peut être facilement démontrée. Ce carbure se forme lorsqu'on fait tomber du méthylchloracétol $CH^3 - CCl^2 - CH^3$ dans du zinc-méthyle. Le zinc s'unit aux deux atomes de chlores, et ceux-ci sont remplacés par les deux groupes CH^3 du zinc-méthyle :



Dans ce carbure, les quatre atomes d'hydrogène du méthane sont remplacés par quatre groupes CH^3 ; dans le triméthyle-méthane, trois hydrogènes seulement sont ainsi remplacés.

Pour la première fois nous rencontrons ici des hydrocarbures dans lesquels la chaîne des atomes de carbone n'est pas continue. Il y a un ou deux atomes de carbone situés en dehors de la chaîne principale; il y a comme l'on dit, des *chaînes latérales*. On connaît un grand nombre de carbures renfermant de telles chaînes latérales, formées d'un ou de plusieurs atomes de carbone. Leurs constitutions sont établies par des considérations précises.

Mais, d'un autre côté, nous pouvons mettre en relief dans le triméthyle-méthane une espèce de centre

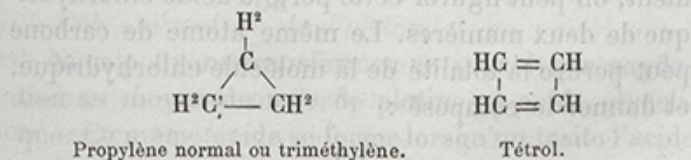
autour duquel sont groupés trois restes CH^3 . Je veux parler du groupe trivalent CH . Ce groupe forme un noyau, le noyau du carbure fondamental. Dans ce carbure on peut introduire des groupements fonctionnels à la place des hydrogènes soit du noyau soit des restes hydrocarbonés. Nous engendrons ainsi des composés isomériques entre eux, et leurs constitutions peuvent être établies par les méthodes que nous venons d'indiquer.

Telles sont les conclusions auxquelles on arrive par l'interprétation rationnelle des réactions, en se basant sur la saturation des atomicités des différents éléments. Nous avons vu que les atomes de carbone peuvent échanger des atomicités, c'est-à-dire se saturer réciproquement. C'est ainsi que nous sommes parvenus à déterminer la constitution des hydrocarbures à chaînes continues et latérales. Mais il existe, en dehors de ces deux espèces, une troisième variété d'hydrocarbures, les hydrocarbures à chaîne fermée.

Les carbures d'hydrogène à chaîne fermée trouvent leur représentant typique dans la benzine C^6H^6 . En traitant de l'isomérisie, nous avons établi la constitution de ce carbure, et nous sommes arrivés à la conclusion que la molécule de la benzine doit être figurée par un prisme triangulaire. A chacun des angles de ce prisme est placé un atome de carbone, qui échange trois atomicités avec trois autres atomes de carbone, et la quatrième est satisfaite par un atome d'hydrogène. Ces atomes de carbone forment donc un ensemble dans lequel il n'y a pas de solu-

tion de continuité, c'est-à-dire une chaîne fermée de carbone. Par substitution de divers radicaux à un ou à plusieurs atomes d'hydrogène, nous obtenons des dérivés de la benzine qui présentent une multitude de cas d'isomérisie. Mais ce n'est pas ici qu'il faut discuter ces cas. Nous savons également que l'on peut dériver d'autres carbures d'hydrogène de la benzine, en substituant à l'hydrogène d'autres radicaux, de manière à obtenir des chaînes fermées pour ainsi dire doubles ou triples (naphtaline, phénanthrène). Celles-ci sont formées de deux ou trois noyaux ayant des parties communes. Nous n'insistons pas sur ces détails en ce lieu. Pourtant nous ferons remarquer que, dans la notation courante, nous représentons la benzine par l'ancien hexagone de Kékulé, tout en reconnaissant ses défauts, à cause de sa simplicité et de l'avantage qu'il possède de ne rien préjuger sur la disposition des atomes dans l'espace.

Tous les carbures d'hydrogène qui renferment une chaîne fermée contiennent au moins six atomes de carbone. Nous n'en connaissons pas qui soient plus simples. Pourtant, nous concevons l'existence d'autres carbures à chaînes fermées, par exemple :

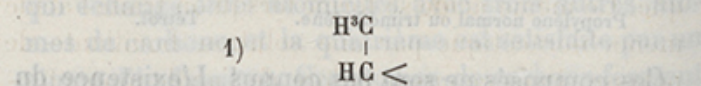


Ces composés ne sont pas connus. L'existence du térol a été soupçonnée dans l'acide méconique ;

comme il n'y a pas de preuves à cet égard, nous n'y insisterons pas. Ajoutons que le chlorure tétrique, récemment découvert par M. Demarçay, dérive d'un butylène C^4H^8 à chaîne fermée.

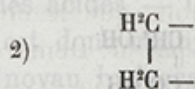
Il nous reste à étudier d'autres séries d'hydrocarbures qui diffèrent des précédents. Je veux parler des hydrocarbures non saturés. Ceux-ci se distinguent des hydrocarbures saturés, en ce qu'ils contiennent, pour le même nombre d'atomes de carbone, un certain nombre de fois H^2 en moins. Ainsi le carbure C^2H^6 peut perdre deux fois H^2 , et donner naissance à deux nouveaux carbures, C^2H^4 et C^2H^2 ; C^5H^{12} peut perdre trois fois H^2 et fournir les hydrocarbures C^5H^{10} , C^5H^8 , C^5H^6 .

Comment s'opère la perte de ces atomes d'hydrogène dans le carbure saturé? Prenons pour exemple l'hydrure d'éthyle. Si nous transformons ce carbure en dérivé chloré, nous obtenons le chlorure d'éthyle $CH^3 - CH^2Cl$. Ce chlorure, lorsqu'on le fait passer en vapeur sur de la chaux potassée chauffée, perd de l'acide chlorhydrique et donne, d'après M. Berthelot, de l'éthylène C^2H^4 . De quelle manière cette perte s'effectue-t-elle? Ou, autrement dit, quelle est la constitution du nouveau carbure formé? Évidemment, on peut figurer cette perte d'acide chlorhydrique de deux manières. Le même atome de carbone peut perdre la totalité de la molécule chlorhydrique, et donner le composé :



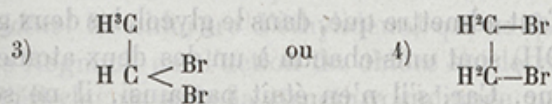
ou les éléments de l'acide chlorhydrique peuvent se

détacher de deux atomes de carbone et fournir :

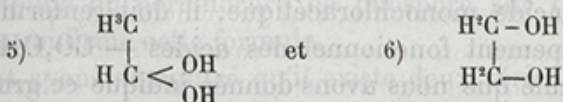


En dehors de ces deux manières, il n'y en a pas d'autre possible. Laquelle de ces deux est la vraie?

Lorsque nous faisons réagir le brome sur le composé formé par l'action de la chaux potassée sur le chlorure d'éthyle, deux atomes de cet élément se fixent sur lui et engendrent un bromure $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$. Ce bromure pourrait donc être :



M. Wurtz a démontré que dans ces bromures on peut remplacer les deux atomes de brome par deux groupes (OH) et produire le glycol éthylénique. Si nous opérons ce remplacement dans les deux formules graphiques du bromure, nous arrivons aux schémas :



Nous pouvons transformer ce glycol par oxydation au moyen du noir de platine en acide glycolique. Ce même acide se forme lorsqu'on traite l'acide monochloracétique par une solution bouillante de potasse. Dans ce cas le chlore de l'acide monochloracétique est remplacé par le groupe (OH) de la

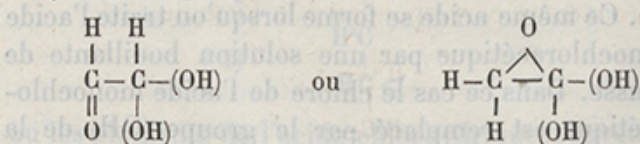
potasse. L'acide glycolique possède donc la formule de constitution :



Par une oxydation plus avancée le glycol, ainsi que l'acide glycolique, se transforment en acide oxalique $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$. La formation de ce dernier par saponification du cyanogène (CAz^2) lui assigne la formule :



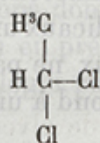
L'examen de ces dernières formules nous montre qu'il faut admettre que, dans le glycol, les deux groupes (OH) sont unis chacun à un des deux atomes de carbone. Car, s'il n'en était pas ainsi, il ne serait pas possible de produire l'acide glycolique par l'oxydation du glycol, et, du reste, les deux groupes qui constituent le glycol par leur union étant identiques dans la formule 6, l'oxydation de l'un ou de l'autre fournirait le même acide glycolique. En effet, on ne connaît qu'un seul acide glycolique ; comme il constitue un véritable acide, et que d'autre part il dérive de l'acide monochloracétique, il doit renfermer le groupement fonctionnel des acides — CO,OH. La formule que nous avons donnée indique ce groupe. Le produit d'oxydation du composé (5), formé par substitution d'un atome d'oxygène à deux atomes d'hydrogène, posséderait une des formules suivantes :



Aucune de ces deux formules ne contient le groupe caractéristique des acides — C = O, OH. La formule du glycol est donc confirmée et, par conséquent, celle du noyau hydrocarboné qui en est la base devient :



Mais, si cette constitution est celle du carbure libre, de l'éthylène, il n'en est pas moins vrai qu'il existe des dérivés du noyau hydrocarboné figuré par la formule 1. Ces composés sont des dérivés de l'éthylidène. Le chlorure d'éthylidène, qui se forme d'après Regnault par l'action du chlore sur le chlorure d'éthyle, possède la structure indiquée par la formule :



On y arrive par exclusion; du reste, sa production par l'action du perchlorure de phosphore sur l'aldéhyde confirme cette formule.

Nous avons démontré qu'il existe deux séries de dérivés de noyaux hydrocarbonés C²H⁴, dont nous avons déterminé la structure. Nous avons de plus démontré que le groupe qui existe en liberté à l'état d'hydrocarbure correspondait à la formule :

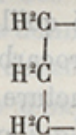


Mais, en réalité, les deux atomes de carbone possèdent-ils une affinité libre, ou devons-nous donner à l'éthylène la formule :



Ces deux formules présentent toutes deux l'avantage de rendre compte des réactions connues. La plupart des chimistes ont adopté la seconde, qui indique que les affinités libres des deux atomes de carbone se satisfont entre elles, tandis que dans la première on verrait un atome de carbone combiné avec trois restes univalents. Or on connaît bien des corps non saturés, tels que l'oxyde de carbone $=\text{C}=\text{O}$, ou le trichlorure de phosphore $=\text{PCl}^3$, mais ces composés diffèrent des corps saturés par l'absence de *deux* radicaux univalents; nous pensons donc qu'il vaut mieux ne pas adopter une façon de formuler qui correspond à une supposition que rien ne justifie.

Ajoutons de plus que, si l'on admet que le carbone possède des affinités libres dans l'éthylène, on devrait pouvoir isoler le propylène normal



dont nous connaissons le bromure. Or toutes les tentatives que M. Reboul a faites dans ce sens ont échoué.

Dans les carbures plus compliqués résultant de la

substitution de noyaux hydrocarbonés aux atomes d'hydrogène de l'éthylène, la *double liaison* = indique la *lacune*, c'est-à-dire les carbones jouissant de la propriété de fixer le brome et les autres réactifs. Cette idée des liaisons doubles a rendu, en outre, le grand service d'indiquer le nombre d'isomères possibles; par exemple, pour les amylènes, nous en prévoyons cinq, qui correspondent aux formules :

- 1) $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH}^2$
- 2) $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}^3$
- 3) $(\text{CH}^3)^2 = \text{C} = \text{CH} - \text{CH}^3$
- 4) $(\text{CH}^3)^2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}^2$
- 5) $\begin{array}{c} \text{CH}^3 - \text{CH}^2 \\ \text{CH}^3 \end{array} > \text{C} = \text{CH}^2$

Ces cinq amylènes ont été découverts la plupart grâce aux indications données par les formules atomiques, et on n'a pu en préparer un sixième.

On a adopté par analogie pour l'acétylène la formule :



indiquant une *triple liaison* des atomes de carbone entre eux.

Nous avons dit que le carbone ne pouvait perdre que deux atomes univalents; rien n'empêcherait donc l'existence de corps tels que le méthylène $= \text{C}^2\text{H}$, et l'éthylidène $\text{CH}^3 - \text{CH} =$; on a même supposé que l'acide maléique correspondait à l'éthylidène. Cependant malgré les nombreuses tentatives faites pour isoler le méthylène, surtout par électro-

lyse des composés dans lesquels il existe uni à d'autres radicaux, on n'a pas réussi à le produire. Il s'unit toujours à lui-même pour former des homologues supérieurs. Il semble donc démontré que les hydrocarbures avec des affinités libres ne peuvent pas exister.

Nous avons établi les formules de constitution pour des composés organiques seulement. Les composés de la chimie minérale ont été l'objet d'études analogues, mais elles ont moins d'importance que dans la chimie organique, où les molécules sont plus complexes, et dérivent toutes d'un même élément, le carbone.

Position des atomes dans l'espace. — Pouvoirs rotatoires. — Jusqu'à présent nous avons considéré l'atomicité ou valence comme représentant l'ensemble des relations chimiques des atomes, consistant à la fois en relations d'affinité et relations de position. Nous allons étudier plus spécialement ces dernières. La formule atomique de l'éthane : $\text{CH}^3\text{-CH}^3$, indique qu'il y a deux groupes CH^3 , voisins l'un de l'autre, et l'étude des substitutions nous amène à admettre que ces groupes n'ont qu'une relation de voisinage; si en effet les positions des atomes d'hydrogène étaient fixes, dans l'éthane C^2H^6 on devrait retrouver au moins autant de composés substitués que dans la benzine C^6H^6 , or il n'en est rien. C'est ce fait qu'on caractérise en disant qu'il y a une liaison mobile entre les deux méthyles; le même raisonnement s'applique aux autres composés plus compliqués et nous pouvons considérer

chaque carbone comme le centre et pour ainsi dire le soleil d'un groupe de quatre planètes qui sont des atomes ou des radicaux, c'est-à-dire groupes d'atomes. Nous pouvons nous demander si ces atomes ont des positions relatives fixes ou si leurs trajectoires sont quelconques.

La chimie ne nous apprend rien à cet égard ; nous savons seulement que si à l'hydrogène du méthane on substitue 1, 2 ou 3 radicaux différents, on n'obtient qu'un seul dérivé substitué. Or cette condition sera satisfaite si les positions de ces atomes d'hydrogène sont quelconques, c'est-à-dire interversibles entre elles ; elle sera encore satisfaite si, la position (ou au moins la position moyenne) des atomes d'hydrogène étant fixe, ceux-ci sont groupés régulièrement autour du carbone. Donc, nous le répétons, la question du groupement dans l'espace ne pourrait recevoir de solution si le fait de l'existence du pouvoir rotatoire dans les composés organiques n'avait mis sur la trace des dissymétries moléculaires. M. Pasteur, dans des mémoires restés classiques, a montré que le pouvoir rotatoire est indiqué dans les cristaux par l'existence de facettes dites d'hémiédrie non superposable, et il a admis que le pouvoir rotatoire des corps en solution, dit *moléculaire* (pour le distinguer de celui des cristaux dont la solution est inactive), est dû à une dissymétrie de structure de la molécule qui s'accuse également par les facettes hémiédriques qu'on peut faire apparaître dans les cristaux.

La question en était là, quand MM. Lebel et Van T'Hoff sont allés plus loin encore et ont attribué cette dissymétrie, c'est-à-dire le pouvoir rotatoire,

à la position dissymétrique des atomes dans l'espace (1).

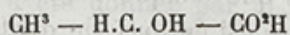
Nous savons que chaque carbone d'un composé organique saturé est entouré de quatre radicaux qui lui sont rattachés par une liaison mobile; nous savons encore qu'il existe un grand nombre de corps saturés actifs, c'est-à-dire dissymétriques: or cette dissymétrie n'est possible que si quatre de ces radicaux ont une position relative fixe, et de plus ne sont pas situés dans le même plan. De la fixité de ces groupes particuliers il y a lieu de conclure, qu'en général les atomes ou radicaux qui entourent les carbones sont fixes (2).

Ceci étant admis, les circonstances où le pouvoir rotatoire se rencontre sont faciles à prévoir: il suffit que les quatre groupes soient différents entre eux pour qu'il y ait dissymétrie dans la molécule. M. Van T'Hoff a appelé asymétrique le carbone entouré de quatre groupes différents, et, en effet, nous constatons que, chaque fois qu'un pareil carbone se rencon-

(1) Cette hypothèse est la plus simple qu'on puisse faire, mais ce n'est pas la seule; on peut supposer, avec M. Berthelot, que les positions des atomes sont quelconques, mais que leurs mouvements de vibration, ou plutôt ceux de l'éther qui les entoure, ont une orientation fixe. On pourrait encore admettre que les trajectoires des atomes sont fixes, mais leur position quelconque sur la trajectoire. Nous n'entrerons pas dans cette discussion, mais nous observerons seulement que l'identité des dérivés de substitution devrait faire considérer ces trajectoires ou ces directions d'oscillation comme symétriques, ce qui amènerait à des conclusions analogues à celles que nous allons trouver.

(2) Cette généralisation n'est pas absolument rigoureuse, mais elle n'est pas indispensable pour ce qui va suivre; nous ne pouvons entrer ici dans la discussion de cette question particulière.

tre dans une formule atomique, le corps est connu sous forme active. Nous citerons comme exemple l'acide lactique :

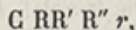


dont le second carbone est asymétrique, de même le propylglycol, les acides maliques, tartriques, valérianique actif, les sucres, l'alcool amylique, etc., etc. Ajoutons que ces considérations ont reçu une sanction expérimentale directe par les remarquables expériences de M. Lebel sur la production artificielle de corps actifs (propylglycol lévogyre, méthylpropylcarbinol dextrogyre, éthyldiméthylcarbinol dextrogyre).

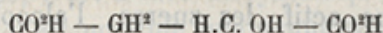
D'un autre côté, nous avons à rechercher dans quels cas le pouvoir rotatoire disparaît ou ne peut exister; or nous savons que, si, dans un corps de la formule : $\text{C RR}' r^2$, nous remplaçons r par un radical R'' , on n'obtient qu'un même corps au point de vue chimique; il résulte de là que dans le corps $\text{C RR}' r^2$ les radicaux r ont des positions symétriques, ce qui n'est possible que si la molécule elle-même a un point ou un plan de symétrie : les corps rentrant dans cette formule doivent donc être inactifs.

En effet, nous savons par expérience que la nature vivante produit en général des corps actifs; or on y rencontre de nombreuses substances de la forme ci-dessus $\text{C RR}' r^2$, et toutes sont inactives; cette vérification est négative, mais néanmoins elle possède une certaine valeur.

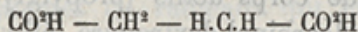
On obtient une vérification d'ordre positif si dans un corps de la forme :



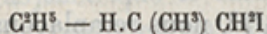
on change par une réaction simple R'' en r et que l'on constate la disparition du pouvoir rotatoire. Nous citerons l'acide malique :



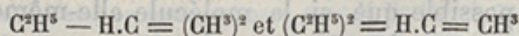
que l'on peut transformer par substitution de l'hydrogène à l'oxhydride en acide succinique :



composé dans lequel le carbone précédemment asymétrique est combiné à H^2 ; or l'acide succinique obtenu est bien inactif. De même, si dans l'iodure d'amyle actif :



on remplace l'iode par l'hydrogène ou le méthyle, on aura les carbures :



également inactifs. Dans ces deux exemples, les réactions s'opèrent à froid et avec une très-grande simplicité; il est certain que, si le pouvoir rotatoire devait se conserver, c'est dans le méthyle-amyle corps plus compliqué que l'iodure d'amyle lui-même, alors surtout que l'éthylamyle reste actif.

Il reste néanmoins une difficulté à résoudre :

quand nous opérons au laboratoire la synthèse d'un corps renfermant un carbone asymétrique, nous obtenons toujours un corps inactif. Quelle est la raison de ce fait? Elle a été donnée par M. Lebel de la façon suivante :

Un corps actif dérive toujours soit par addition soit par substitution d'un corps inactif, c'est-à-dire symétrique; dans cette réaction, suivant que la substitution ou l'addition se produira d'un côté ou de l'autre du plan de symétrie primitif, il y aura formation de l'isomère dextrogyre ou lévogyre. Or il n'existe aucune raison pour que l'un des phénomènes se produise de préférence à l'autre, et, suivant la règle qui sert de base au calcul des probabilités, le nombre de molécules dextrogyres divisé par celui des molécules lévogyres donnera un quotient qui tend vers l'unité quand le nombre total croît au-delà de toute limite. Nous avons vu précédemment qu'on a lieu d'admettre que le nombre de molécules d'un poids appréciable de matière confond notre imagination. Il en résulte que le quotient ci-dessus ne peut différer sensiblement de l'unité et que le corps préparé synthétiquement ne peut avoir de pouvoir rotatoire mesurable.

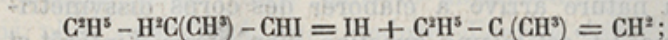
Corps actifs naturels. — Nous venons de voir pourquoi les réactions du laboratoire ne nous fournissent pas des corps actifs : comment se fait-il que la nature arrive à élaborer des corps dissymétriques? C'est là une question bien digne d'intérêt et qui mérite d'être développée. On pourrait admettre qu'il se forme chaque fois l'isomère droit et l'isomère

gauche comme au laboratoire, et que l'un des deux est ensuite brûlé ou détruit; mais il faudrait supposer la destruction de la moitié de la matière produite. En outre, M. Pasteur a montré que, si on cultive des moisissures ou des bactéries dans l'acide racémique composé d'acides tartriques droit et gauche ou dans ses sels, c'est l'acide droit, c'est-à-dire l'acide naturel, qui est détruit, et non son isomère. M. Lebel a donné la même preuve pour le mélange des alcools amyliques droit et gauche; les êtres organiques semblent donc aptes à consommer de préférence l'isomère que la nature fournit, ce qui est contraire à l'hypothèse où les deux isomères se produiraient en même temps. Nous devons donc supposer que les corps actifs naturels sont engendrés par synthèse directe; seulement cette synthèse se produit au sein de l'être vivant, c'est-à-dire dans un milieu absolument dissymétrique, et dans ce cas on ne peut plus affirmer que la production du corps dextrogyre est aussi probable que celle de l'isomère lévogyre.

Disparition du pouvoir rotatoire. — Le pouvoir rotatoire peut disparaître :

1° Parce que la symétrie se trouve rétablie par une substitution, ainsi que nous avons déjà vu;

2° Quand le carbone asymétrique perd au moins un des radicaux qui le saturent, et s'attache par double liaison au carbone voisin. Par exemple, l'iodure d'amyle actif se transforme en amylène inactif



3° Le pouvoir rotatoire peut encore disparaître quelquefois par l'action seule de la chaleur sans alté-

ration chimique de la substance. Tel est le cas de la transformation de l'acide tartrique droit en acide racémique, si bien étudiée par MM. Dessaignes et Jungfleisch, et de l'amylate actif de sodium en amylate inactif (Lebel). On obtient dans l'un et l'autre cas un mélange à parties égales d'isomères droit et gauche. Or nous avons dit plus haut que les radicaux qui entourent le carbone pouvaient osciller autour d'une position moyenne fixe, et cette supposition est évidemment bien plus naturelle que la fixité absolue des uns par rapport aux autres. Quand on chauffe la substance, l'amplitude de ces oscillations doit augmenter, et l'on conçoit, à priori, que si la molécule ne se décompose pas, il doit arriver un moment où ces oscillations sont si grandes que les trajectoires se croisent, et à ce moment l'interversion des radicaux devient possible; l'isomère droit se transformera en isomère gauche, et réciproquement; c'est ce que les deux expériences ci-dessus confirment. Ces faits sont du même ordre que les transpositions isomériques dont la chimie organique renferme un certain nombre d'exemples.

Ainsi les chimistes modernes sont parvenus à aborder le problème considéré jusqu'à ces derniers temps comme insoluble : la position relative des atomes dans la molécule. Ce n'est pas qu'ils aient la prétention de l'avoir résolu entièrement, et qu'ils croient avoir découvert la place *vraie* des atomes par

les schémas dont ils se servent. Mais ils ont le droit de s'applaudir de leur œuvre, en se rappelant qu'il y a trente ans à peine, le réformateur Gerhardt fondait la théorie unitaire en face de la théorie dualistique, et revenait aux formules brutes pour combattre la copule de Berzelius. Et c'est justement parce que Gerhardt avait déblayé la science de conceptions vieilles que la nouvelle doctrine a pu s'établir, en dépit même de ses premières prévisions; lui-même, en établissant les formules typiques, jetait les premières bases de l'édifice actuel.

Les formules de constitution, basées sur la valence de combinaison des éléments, sont donc un heureux commencement dans l'établissement des doctrines qui seront adoptées un jour sur la constitution de la molécule chimique, et leur haute utilité a été démontrée par les résultats admirables auxquels elles ont conduit les chimistes.

Ainsi l'hypothèse atomique a pris place parmi les conceptions nécessaires. Ce n'est point à dire qu'elle soit démontrée ni susceptible de l'être; et nous l'avons adoptée, non comme l'expression absolue de la vérité, mais à cause de la grande simplicité qu'elle introduit dans l'exposé des lois de la nature.