

S C I E N C E S & H I S T O I R E

# Naissance de la chimie structurale



Alain Dumon et Robert Luft

Extrait de la publication



# **Naissance de la chimie structurale**



# NAISSANCE DE LA CHIMIE STRUCTURALE

Alain DUMON et Robert LUFT



17 avenue du Hoggar  
Parc d'Activité de Courtabœuf, BP 112  
91944 Les Ulis Cedex A, France

Imprimé en France

**ISBN-:** 978-2-7598-0055-1

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (alinéa 1<sup>er</sup> de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

© 2008 EDP Sciences

# Sommaire

Introduction .....	9
<b>Chapitre 1. : L'émergence des formules des composés chimiques .....</b>	<b>15</b>
Dalton, Gay-Lussac, Berzelius et les premières formules représentatives des substances chimiques .....	15
Atomes et molécules selon Dalton .....	15
La controverse Dalton - Gay-Lussac .....	20
Berzelius et la représentation des corps chimiques .....	22
Combinaison chimique et attraction électrique.....	24
Dualisme électrochimique de Berzelius et radicaux composés.....	28
La théorie des substitutions sonne le glas de la théorie dualistique.	31
Émergence de la notion d'isométrie.....	35
<b>Chapitre 2. : De la théorie des types aux premières formules structurales.....</b>	<b>39</b>
Types chimiques et théorie unitaire.....	39
« Théorie des types » de Dumas .....	39
Premières idées d'ordre structural .....	44
Théorie unitaire et substitution par résidus.....	48
Doubles décompositions et triomphe de la notation chimique ...	49
« Table rase » du <i>Précis de chimie organique</i> de Gerhardt.....	51
Nouvelle théorie des types et formules synoptiques.....	54
Seconde théorie des « types ».....	55
Gerhardt et sa théorie des « types » .....	58
Types condensés et types mixtes .....	61
Atomicité ou valence des espèces atomiques.....	63
Vues de Couper .....	64
Kekulé et la tétratomicité du carbone .....	65
Controverse à propos de l'atomicité .....	68
Notion de valence .....	69
Aspects rétrospectifs et prospectifs de la chimie vers 1860 : un bilan	69
<b>Chapitre 3. : Représentations de la structure chimique.....</b>	<b>73</b>
Représentation de l'enchaînement des atomes .....	73
Vues de Kekulé.....	73
Représentations structurales de Loschmidt.....	77
Théorie structurale de Butlerov .....	79
Notation de Crum Brown et ses aspects pédagogiques.....	82

L'insaturation et sa notation.....	87
Établissement de la formule du benzène.....	91
Proposition de Loschmidt.....	92
Théorie de Kekulé.....	93
Objections de Ladenburg et « symposium » de 1869.....	97
Théorie de Berthelot.....	99
Représentations alternatives du benzène proposées entre 1867 et 1874.....	101
Dissymétrie moléculaire et représentation des molécules dans l'espace	102
Travaux fondamentaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire	104
Démonstration par la géométrie descriptive de la corrélation entre la dissymétrie moléculaire et le pouvoir rotatoire.....	107
Van't Hoff publie son hypothèse du carbone tétraédrique.....	109
Accueil fait au carbone tétraédrique.....	113
La chimie dans l'espace s'étend aux composés inorganiques.....	115
<b>Chapitre 4. : Naissance de la stéréochimie.....</b>	<b>119</b>
Évolution de la notion d'isomérie.....	119
Isomérie de structure du squelette carboné.....	120
Isomérie de position de la fonction chimique.....	120
Isomérie géométrique.....	121
Isomérie de valence des systèmes conjugués.....	125
Configuration et conformation.....	127
Conventions de représentation stéréochimique.....	127
Configuration relative et configuration absolue.....	129
Règle de séquence.....	133
Chiralité et pouvoir rotatoire.....	134
Conformations moléculaires.....	136
<b>Chapitre 5. : Électron et liaison chimique.....</b>	<b>143</b>
Avancées épistémologiques et modélisation de la valence.....	145
Mendéléev, les éléments et leur classification.....	145
Vers l'atome considéré comme une structure électrique.....	150
Établissement des premiers modèles de l'édifice atomique.....	153
Atome et théorie des quanta de Planck.....	156
Atome de Bohr et ses aménagements successifs.....	156
Périodicité, une illustration de la répartition du cortège électronique.....	160
Évolution du modèle de Bohr sous l'effet d'apports théoriques et expérimentaux.....	163
Liaison chimique à la lumière du modèle de Bohr.....	165
Atome vu sous l'angle de la mécanique quantique.....	171
Atome et mécanique quantique.....	171
Mécanique ondulatoire.....	172

Mécanique matricielle de Heisenberg .....	172
Interprétation probabiliste de Born et principe de complémentarité .....	173
Notion d'orbitale.....	174
Modèles quantiques de la liaison chimique.....	176
Méthode des liaisons de valence.....	177
Méthode des orbitales moléculaires OM .....	178
Représentation graphique des orbitales atomiques et moléculaires .....	179
Exemples d'application des théories quantiques aux problèmes structuraux chimiques.....	182
Géométrie des molécules.....	182
Électronégativité atomique et polarisation des liaisons covalentes	183
Stabilité des systèmes insaturés à liaisons multiples conjuguées	185
Densités électroniques et pôles de réactivité .....	186
<b>La chimie structurale entre hier et demain</b>	
<b>Une revue rétro-prospective .....</b>	<b>195</b>
Notes .....	199
Références bibliographiques.....	205
Brèves biographies des chimistes et physiciens cités .....	217



# Introduction

Les notions de formule chimique, de liaison entre atomes et de stéréochimie, si familières aux chimistes d'aujourd'hui, sont apparues dans la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. Au préalable, il fallut apprendre à distinguer le mélange du corps pur, construire la notion de substance chimique, différencier l'atome de la molécule et reconnaître que les atomes sont les constituants des molécules. Ce passage du monde sensible au monde imperceptible a pris près de 2 000 ans et a donné lieu à débats et controverses.

Dans les diverses philosophies corpusculaires qui se sont succédées jusqu'à la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle, c'est la notion d'affinité qui expliquait que deux particules avaient tendance à s'unir, s'accoler, s'attacher, etc. Le sens premier, commun, du mot affinité concerne plutôt la localisation géographique ; en effet, le mot latin « *adfinis* » signifie voisin ou limitrophe, et « *adfinitas* », voisinage ou proximité. Plus tard seront ajoutés les sens de ressemblance, de parenté par alliance, acquise par un mariage ou un baptême, puis celui de connexion entre les choses qui ont un rapport, qui présentent quelques similitudes entre elles et qui se ressemblent. Le concept d'affinité va évoluer pour devenir l'affinité (ou force) d'attraction et se différencier en affinité d'agrégation et affinité de composition. Ces affinités que Bergman appelle « affinités électives »<sup>1</sup> étaient exprimées en particulier dès 1718 dans le *Tableau des rapports* de Geoffroy (voir dans le chapitre 1 la figure 1.4).

La cohésion des substances chimiques sera successivement expliquée par l'existence de crochets, de forces de contact, d'équilibre entre forces répulsives à très courte distance et de force attractive qui « *décroit plus vite que le carré de celle-ci* », d'attraction électrique entre espèces de charges opposées. Mais l'affinité restera jusqu'à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle un véritable paradigme permettant d'interpréter la formation des corps composés à partir de leurs particules initiales. Par exemple, Kekulé considère que les atomes et les groupes d'atomes qui se forment ou se transfèrent dans les réactions sont le siège d'unités d'affinité (« *Verwandtschaftseinheiten* »), qui correspondent aux atomicités ou valences des atomes, neutralisées dans la formation des liaisons ou libérées lors de la rupture de celles-ci ; mais aucune définition précise de l'affinité n'est fournie avant le développement de la thermodynamique chimique.

Bien que Boyle ait différencié depuis 1661 le mélange de la combinaison chimique et envisagé que les propriétés individuelles des substances chimiques résultent des arrangements divers d'une matière commune et universelle, les corps chimiques ont du mal à trouver leur identité. On se trouvait en présence d'acides, d'alcalis, de sels, de composés tirés des matières animales et végétales, etc. Au tournant du XIX<sup>e</sup> siècle des bouleversements vont apparaître dans les méthodes de travail, les raisonnements et le langage de la chimie :

– Lavoisier met en place une méthodologie d'étude de la transformation chimique basée sur la conservation de la masse. Tout d'abord il affirme que :

*« Rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature et l'on peut poser en principe que dans, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération, que la qualité et la quantité des principes sont les mêmes, qu'il n'y a que des changements, des modifications. C'est sur ce principe qu'est fondé tout l'art de faire des expériences en chimie ».*

Puis, à partir de là :

*« On est obligé de supposer dans toute transformation chimique une véritable égalité ou équation entre les principes des corps que l'on examine et ceux que l'on retire par l'analyse. Ainsi puisque le moût de raisin donne du gaz acide carbonique et de l'alcool, je puis dire : moût de raisin = acide carbonique + alcool. »*

Sa pratique analytique l'amène à définir « l'élément chimique » comme le résultat ultime de la décomposition des corps chimiques, ce qui va conduire à distinguer le corps simple (l'élément) du corps composé.

– Inspiré par Condillac qui écrivait : « Nous avons remarqué que le développement de nos idées, de nos facultés ne se fait que par le moyen de signes et ne se ferait point sans eux », Lavoisier précise dans son discours préliminaire du *Traité élémentaire de chimie* : « Comme ce sont les mots qui conservent les idées et les transmettent, il en résulte qu'on ne peut perfectionner le langage sans perfectionner la science, ni la science sans le langage... ». Il en découlera une nouvelle nomenclature des corps chimiques et l'évolution de la représentation des molécules organiques durant la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle nous semble bien illustrer ces idées. En effet, afin d'améliorer leur raisonnement dans l'explication et la prévision du comportement chimique des isomères, les chimistes vont s'appuyer sur des représentations iconiques, et faire ainsi évoluer non seulement le langage chimique mais également la chimie.

– Le début du XIX<sup>e</sup> siècle sera marqué par la recherche des nombres qui caractérisent les proportions de combinaison des éléments. En se limitant à la chimie minérale, plusieurs chimistes ont constaté que les combinaisons chimiques se produisent selon des proportions déterminées. Richter (1792) introduit la notion de « stœchiométrie » et la loi dite des « nombres proportionnels », Proust (entre 1799 et 1806) la « loi des proportions définies », Dalton (1808) la « loi des proportions multiples » et Gay-Lussac (1808) la « loi des proportions volumétriques ». À la suite de ces travaux et malgré l'opposition de Berthollet qui défendait l'idée d'une variation continue de la composition, les chimistes acquièrent la conviction qu'il est possible d'attribuer à chaque élément un coefficient tel que dans tout composé le rapport des poids des éléments combinés sera égal au rapport de leurs coefficients ou à un multiple

simple de ce rapport. Il s'agit là, d'un point de vue épistémologique, d'une étape indispensable pour écrire des formules qui ne soient plus seulement représentatives de la composition du corps du point de vue de la qualité de ses constituants (telles les notations des alchimistes), mais qui puissent faire apparaître les proportions de ses différents constituants. L'hypothèse atomique de Dalton, le symbolisme proposé par Berzelius et l'harmonisation des échelles des poids atomiques vont conduire peu à peu à une représentation des proportions respectives des atomes (chimiques) des différents éléments dans la molécule acceptée par tous.

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle, suite à l'invention de la « pile » par Volta et à ses applications à l'électrolyse, Berzelius formule une « *théorie électrochimique dualistique* » selon laquelle les corps sont censés être formés de deux entités antagonistes du point de vue électrique, unies par l'attraction électrique. Mais cette théorie, très appréciée à sa publication, ne résout pas le problème de la structure interne des entités polyatomiques moléculaires, plus particulièrement celles isolées par les chimistes qui s'intéressent aux composés organiques. Ce problème est d'autant plus aigu que le nombre de composés carbonés connus est l'objet d'une véritable inflation au cours du dernier quart du XIX<sup>e</sup> siècle. En effet, la synthèse historique de l'urée par Wöhler (1828), preuve matérielle de l'inexistence d'une « force vitale » indispensable à la formation des composés « organiques », c'est-à-dire élaborés par des organes vivants, a été le point de départ d'une multiplication du nombre de composés carbonés de synthèse. Des techniques de représentation deviennent nécessaires, à la fois pour expliquer les modes de synthèse et pour identifier des structures par des voies chimiques.

À l'hypothèse dualistique va succéder une autre, unitaire, qui conduira à s'interroger sur l'arrangement des atomes dans les molécules et à sa représentation dans les formules chimiques. Les notions de fonction chimique et d'isomère vont alors être créées sur des bases purement chimiques et déboucher sur les idées de radicaux, de noyaux, de types chimiques traduisant un arrangement particulier des atomes dans la molécule. Le recours aux formules rationnelles synoptiques, préconisé par Laurent et qui s'est rapidement généralisé à la suite des travaux de Gerhardt, a conduit à des pratiques diverses de représentation des molécules engagées dans une réaction chimique (utilisation ou non d'accollades). Le concept d'atomicité ou de valence émergera de ces idées et permettra d'interpréter les différents pouvoirs de combinaison des éléments dans une molécule, ainsi que la possibilité de liaisons multiples entre atomes. Mais Couper, qui rejette les formules rationnelles des types de Gerhardt, arguant qu'elles n'apportent aucune information réelle, est le premier à montrer (1858), dans sa propre pratique de l'écriture des formules synoptiques, qu'il est possible d'y mettre en évidence certaines entités structurales caractéristiques, déjà identifiées à l'époque. Pour ce faire, il a recours à des « liens formels », c'est-à-dire n'exprimant aucune réalité physique, constitués par des pointillés ou des traits. Son procédé, qui conduit à des représentations voisines de celles d'aujourd'hui, est repris par plusieurs autres chimistes.

À partir de la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, la distinction entre les concepts d'atome et de molécule, qui deviendra effective après le congrès de Karlsruhe (1860), les chimistes adoptent la notion d'atomicité et, afin d'améliorer l'exposé de leur raisonnement dans l'explication et la prévision du comportement chimique des isomères, ils vont s'appuyer sur des représentations iconiques. Ils vont ainsi évoluer non seulement le langage chimique, mais également la chimie. Dans ce contexte, Frankland apportera une contribution fertile à l'établissement de la notion de « liaison » en la considérant comme une expression concrète de celle d'atomicité ou de valence. Il tient en particulier à affirmer qu'il n'attache au terme liaison aucune idée de connexion matérielle entre atomes, car « leurs liens semblent plutôt être du genre de ceux qui maintiennent notre système solaire en l'état ». Il a été l'un des premiers à utiliser les « traits de liaison ». Des formules typiques de Gerhardt, pour qui « L'écriture condense seulement les résultats ou les propriétés », on va ainsi évoluer vers les formules développées planes (« formules de constitution ») de Couper, Loschmidt, Crum Brown, traduisant simplement la position chimique des atomes, puis vers la distribution des atomes : la « structure chimique » de Butlerov.

Ces structures moléculaires planes, reproductibles sur une feuille de papier ou au tableau noir, ont été des auxiliaires puissants des chimistes dans leurs efforts d'interprétation des réactions chimiques. Elles déboucheront sur les problèmes des mécanismes réactionnels, de l'incidence de la structure sur la réactivité chimique et biochimique, ainsi que des stratégies de synthèse moléculaire. Parallèlement s'élabore en chimie organique un langage symbolique de dénomination conventionnelle des groupements internes d'atomes dans les composés, facilitant ainsi les discussions entre les chimistes du monde entier. Cependant, si à partir de 1860 les chimistes sont de plus en plus conscients de l'importance de la connaissance des dispositions relatives des atomes constitutifs d'une molécule, ils sont dans l'ignorance totale de la nature des forces d'attraction et de répulsion qui sont à l'origine de ces dispositions et qui conditionnent par conséquent la structure globale de l'édifice moléculaire. La nature de la liaison chimique n'est pas encore clairement établie et ne le sera définitivement que vers les années 1920.

Les insuffisances des formules planes vont se faire sentir rapidement et des figures tridimensionnelles traduisant la disposition spatiale des atomes dans la molécule feront leur apparition. Le problème de la « représentation stéréochimique » des corps composés s'est en réalité posé dès le début du XIX<sup>e</sup> siècle, à partir du moment où Biot mit en évidence le pouvoir rotatoire des cristaux de quartz dont les deux formes hémiédriques, découvertes par Haüy, dévient chacune la lumière polarisée avec le même module, mais dans des directions opposées, comme le montre alors l'astronome Sir John Herschel. À partir de 1815, Biot observe que certaines substances organiques liquides, telles que l'essence de térébenthine, des solutions de camphre dans l'alcool, des solutions aqueuses de sucre ou d'acide tartrique, sont douées de pouvoir rotatoire. Ainsi, l'origine de celui-ci n'est pas confinée aux seules structures polymoléculaires cristallines, mais peut constituer une propriété intrinsèque

des molécules elles-mêmes, puisqu'elles sont distribuées au hasard dans les liquides et les solutions. Les travaux de Pasteur sur les acides tartriques et d'autres substances douées de pouvoir rotatoire le conduisent à admettre que ce pouvoir est lié à la présence, dans la molécule, d'un facteur de dissymétrie structurale conduisant ainsi à deux structures isomères, images l'une de l'autre dans un miroir. Pour lui l'existence d'une telle dissymétrie impose une structure moléculaire dans un système à trois dimensions, les molécules planes présentant nécessairement un plan de symétrie.

La percée de la chimie structurale est amorcée en 1874 avec l'hypothèse du « carbone tétraédrique » de van't Hoff, terme qu'il est le premier à utiliser (ne pas confondre avec le « carbone tétravalent » ou « tétratmique » de Kekulé), et avec la théorie du carbone « asymétrique » de Le Bel. On relèvera que l'hypothèse du carbone tétraédrique a été simultanément formulée par deux auteurs utilisant des démarches différentes : une démarche inductive pour Le Bel et une démarche déductive pour van't Hoff. Peu à peu les problèmes de stéréochimie vont conduire à une complexification de plus en plus importante des représentations des molécules. Des conventions ont dû être introduites, en particulier pour passer de la représentation graphique au langage écrit. Mais cette évolution se fera sans une véritable conceptualisation tant des atomes que des liaisons chimiques.

Deux conséquences importantes vont découler de l'évolution des représentations des structures chimiques.

– La première est la mise en évidence de l'importance de la symétrie en chimie. La dissymétrie moléculaire de Pasteur, explicitée par le carbone tétraédrique de van't Hoff, conduira à la notion primordiale de « chiralité ». En effet un grand nombre de molécules organiques dont la structure est dépourvue d'éléments de symétrie et qui se présentent sous deux formes, images l'une de l'autre dans un miroir, accusent de sensibles différences de propriétés, par exemple sur les plans olfactif, gustatif, ou de l'activité biologique, selon qu'elles devient le plan de la lumière polarisée dans un sens ou dans l'autre.

– La deuxième conséquence découle du problème rencontré pour la représentation du benzène. Avec le procédé rhétorique utilisé par Kekulé consistant à considérer deux formules complémentaires comme représentant ensemble la molécule benzénique, « *s'envole le rêve mythique de la miniature ou de la graphie susceptible de la représenter* ». En effet, comme le souligne Dagognet (1969), la représentation schématique, que le réalisme naïf pourrait faire identifier à la réalité (l'objet moléculaire), « *évoque peut-être la molécule, mais ne peut plus l'équivaloir. Un signe, un lointain substitut à la rigueur, mais nullement un résumé de la substance. La chimie doit renoncer à sa rigidité, à ses lignes, à ses lieux ou emplacements* ». Quoi qu'il en soit, « *en immobilisant les choses microscopiques en des formes régulières et fixes, les formules aident l'attention à se focaliser* » (Laszlo, 1993). Elles ont été, et restent encore, le point de départ de raisonnements simples et efficaces, et, même si elle risque de renforcer l'identification de l'image à la réalité, la manipulation de modèles moléculaires est le seul moyen dont dispose le néophyte pour s'y retrouver dans ce « langage de la chimie ».

Enfin, avant d'aboutir définitivement à la résolution de tous les problèmes de structure moléculaire, il a fallu presque un siècle pour acquérir les outils intellectuels indispensables à la définition complète de la structure du plus grand nombre de molécules carbonées, ainsi que les techniques physico-chimiques d'analyse non destructive des substances, que sont les différentes spectroscopies, la diffraction aux rayons X, le microscope électronique, les chromatographies, la résonance magnétique nucléaire, etc.

Entre l'aube de la révolution lavoisienne et la présentation au public de la structure en « double hélice » de l'acide désoxyribonucléique (ADN) par Watson et Crick près de deux siècles ont passé. C'est ce lent cheminement de la pensée chimique, avec ses percées et ses blocages, depuis la représentation d'un composé moléculaire par une « formule brute globale » ou de « composition centésimale », c'est-à-dire exprimée sous forme de pourcentages des corps simples présents, jusqu'aux dessins et modèles matériels actuels en trois dimensions, que nous tentons de restituer dans les pages qui suivent.

## Chapitre 1

# L'émergence des formules des composés chimiques

### Dalton, Gay-Lussac, Berzelius et les premières formules représentatives des substances chimiques

Au début du XIX<sup>e</sup> siècle J.B. Richter développe, à la suite des travaux de C.F. Wenzel, l'analyse quantitative des sels et établit en 1792 la notion de stœchiométrie, ainsi que la loi dite des nombres proportionnels et la notion d'équivalent chimique qui s'y rattachent. Ces travaux sont complétés à partir de 1797 par ceux de J.L. Proust sur les proportions définies<sup>1</sup> dans lesquelles les substances chimiques se combinent. Ces résultats stimulent les recherches sur les proportions pondérales dans les combinaisons chimiques.

### Atomes et molécules selon Dalton

Entre 1800 et 1803, J. Dalton, qui s'était jusque-là intéressé à l'étude physique de l'atmosphère, réoriente ses travaux vers l'examen des mélanges de corps gazeux, ainsi que de la solubilité de divers gaz dans l'eau, ce qui le conduit à établir la « loi des pressions partielles ». Il cherche à différencier les particules ultimes de ces gaz, qu'il nomme atomes (« *ultimate atoms* » ou « *elements* » pour les corps simples et « *compound atoms* » pour les composés), et attribue à ceux de chaque espèce gazeuse une masse et une taille spécifiques<sup>2</sup>. Puis il développe une étude parallèle des particules ultimes des corps purs, le plus souvent des solides, bien plus nombreux que les gaz. Il définit comme suit cette recherche :

*« C'est l'un des buts primordiaux du présent travail que de montrer l'importance et l'avantage d'établir des poids relatifs des particules ultimes, tant des corps simples que des corps composés, de définir le nombre de particules élémentaires simples qui constituent la particule d'un composé et celui des particules de composés peu complexes qui entrent dans la formation de composés (de structures) plus complexes ».*

Ces nouveaux travaux s'étendent sur plusieurs années et conduisent à sa « théorie atomique » qu'il publie en 1808 dans son ouvrage *A new system of chemical philosophy* et dans laquelle il affirme explicitement que :

– pour chaque corps simple, il existe une particule ultime caractéristique, l'atome de ce corps. Deux atomes d'un corps simple ne diffèrent en rien entre eux. Ils ne peuvent être ni créés, ni détruits (cela les différencie des corps composés), sont indivisibles, ont une même masse et possèdent des propriétés physiques identiques. La masse de l'atome d'un corps simple lui est propre et diffère de celle d'un atome d'un autre corps simple ;

– la particule ultime d'un corps composé (que Dalton appelle aussi atome) est constituée par l'assemblage d'un nombre défini d'atomes de chacun des corps simples dont il est formé. Sa masse est égale à la somme des masses des atomes constituants.

Il énonce ensuite les règles empiriques qu'il estime pouvoir être adoptées comme guides au cours des investigations relevant du domaine de la synthèse chimique et écrit :

1 – lorsqu'on n'obtient qu'un seul composé à partir de deux corps A et B, celui-ci doit être considéré comme un composé binaire AB, sauf s'il existe un motif contredisant cette hypothèse ;

2 – lorsqu'on observe la formation de deux substances, on doit supposer la présence d'une combinaison binaire AB et d'une ternaire AB<sup>2</sup> ou A<sup>2</sup>B ;

3 – lorsqu'il se forme trois combinaisons, on doit s'attendre à ce que l'une soit binaire AB et deux ternaires AB<sup>2</sup> et A<sup>2</sup>B ;

4 – lorsqu'on observe la formation de quatre combinaisons, l'une doit être binaire AB, deux ternaires AB<sup>2</sup> et A<sup>2</sup>B et une quaternaire AB<sup>3</sup> ou A<sup>3</sup>B, etc.

Comme le souligne R. Lespiau (1920), les règles de Dalton sont pragmatiques, il n'affirme nulle part que les composés déduits grâce à elles correspondront forcément à la réalité, puisqu'il prend soin de préciser « ... *unless some cause appear to the contrary* ». En contradiction de ce que nous savons de nos jours, il attribue ainsi à l'eau, seule combinaison entre l'hydrogène et l'oxygène connue vers 1810, la formule HO. Dans un prospectus du plan détaillé des cours qu'il comptait donner à Manchester en 1805 (une répétition de ceux donnés la saison précédente à la Royal Institution), il affirme que « *the nitrous gas is composed of one (atom) of azote and one of oxygen, nitrous oxide of two azote and one oxygen, nitric acid of one azote and two oxygen, and nitrous acid of one nitric acid and one nitrous gas* ».

Pour les combinaisons du carbone, il cite ensuite :

« *one charcoal and one oxygen—carbonic oxide*  
*one charcoal and two oxygen—carbonic acid*  
*one charcoal and one hydrogen—olefiant gas (éthène)*  
*one charcoal and two hydrogen—carburetted hydrogen from stagnant water (hydrogène carburé du gaz des marais, notre méthane).* » Etc.

Par ailleurs, Dalton renouvelle les symboles des espèces chimiques. Comme on le sait, à côté des « Éléments » d'Aristote (figure 1.1) les alchimistes représentaient les métaux par les « signes » des planètes (figure 1.2). Cette symbolique, complétée peu à peu avec d'autres pictogrammes, tels ceux de N. Lémery (figure 1.3) désignant une série de substances découvertes au long des siècles, est appliquée en particulier par E.F. Geoffroy en 1718 et par T.O. Bergman en 1775 dans la représentation des « affinités chimiques » (figure 1.4).

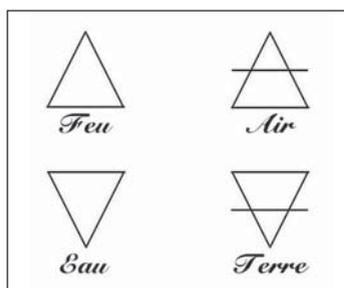


Figure 1.1 –  
Les Éléments d'Aristote.

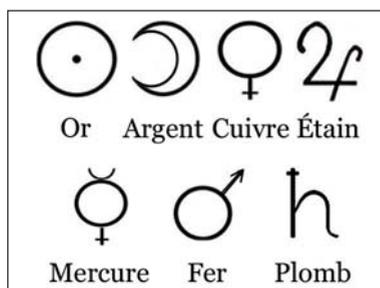


Figure 1.2 –  
Symboles alchimiques des métaux.

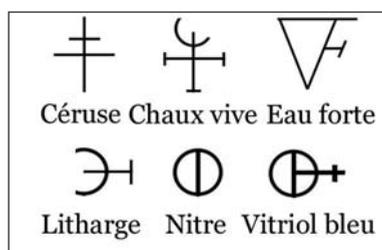


Figure 1.3 –  
Symboles de corps composés (Lémery 1698).

La rupture avec ce système s'est faite en 1787, au moment de la réforme de la nomenclature chimique<sup>3</sup> par L.B. Guyton de Morveau, A.L. Lavoisier, C.L. Berthollet et A.F. Fourcroy<sup>a#</sup>. Ces quatre chimistes associent à leur étude deux personnalités extérieures, J.H. Hassenfratz, sous-inspecteur des Mines et P.A. Adet, docteur-régent (c'est-à-dire professeur) de la faculté de médecine de Paris et les chargent d'une réforme de la symbolique chimique, afin de corriger les inconsistances qui s'y sont introduites au long des siècles. Leur travail (figure 1.5) permet de simplifier et d'uniformiser la représentation des corps simples. Pour désigner les corps composés, ils alignent les symboles

<sup>a)#</sup> Pour une étude historique de l'élaboration de cette nomenclature, voir Bensaude-Vincent (1994).

TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS  
observés entre différentes substances

↷	>⊖	>⊕	>⊕	▽	⊖	⊕	SM	△	♀	♁	♀	☾	♂	♁	▽
⊖	♁	♂	△	>⊕	>⊕	>⊕	>⊖	⊖	⊙	☾	♀	♁	♁	♂	▽
⊕	♁	♀	⊖	>⊕	>⊕	>⊕	>⊕	♂	☾	♀	PC	♀	♁	♁	⊖
▽	♀	♁	⊕	>⊖	>⊖	>⊖	>⊖	♀	♁						
SM	☾	♀	▽		♁		♁	♁	♀						
	♀	☾	♂		△			☾	♁						
			♀					♁	♁						
			☾					♀							
	⊙							⊙							

↷ Esprits acides.      ▽ Terre absorbante      ♀ Cuivre      ♄ Soufre minéral  
>⊖ Acide du sel marin      SM Substances métalliques      ♂ Fer      △ Principe huileux ou Soufre principe  
>⊕ Acide nitreux      ♀ Mercure      ♁ Plomb      + Esprit de vinaigre  
>⊕ Acide vitriolique      ⚞ Régule d'Antimoine      ♁ Étain      ▽ Eau  
⊖ Sel alcali fixe      ⊙ Or      ♁ Zinc      ⊖ Sel  
⊕ Sel alcali volatil      ☾ Argent      PC Pierre Calaminaire      ▽ Esprit de vin et Esprits ardents

document reconstitué par RL d'après l'original

Figure 1.4 – Symboles de Geoffroy.

des corps simples présents et tentent, les premiers, d'introduire un aspect quantitatif dans la représentation en jouant sur la position (en hauteur, de niveau, en position basse) du symbole pour exprimer sa multiplicité dans le corps composé. Pour des raisons d'ordre typographique, leur système de symboles n'a pas percé. Reprenant les idées de ses prédécesseurs, Dalton crée son propre système de symboles (figure 1.6) et assigne une masse à chacun d'eux. Dans les formules des composés les symboles sont répétés autant de fois que nécessaire, pour satisfaire aux proportions réciproques des espèces atomiques présentes, auxquelles Dalton assigne par ailleurs des positions relatives les unes par rapport aux autres. Cette façon de faire, qui introduit un aspect structural, confère à son système non seulement un aspect quantitatif, mais peut être considérée comme une première tentative de représentation de substances isomères<sup>4</sup>.

Le grand mérite de la théorie atomique de Dalton est d'avoir créé un lien indissoluble entre chaque symbole atomique et une masse<sup>5</sup> de base, déduite de la comparaison des masses d'un très grand nombre de corps composés. La détermination des masses de base a été facilitée à partir du moment où

corps simples	— \ ) ( )	oxygène constituants de l'air	azote	hydrogène	carbone	soufre	phosphore	
alcalis	△ P	" potasse " (KOH)	△ S	" soude " (NaOH)				
terres (oxydes de métaux)	▽ A	alumine	▽ B	baryte	▽ C	chaux vive	▽ Si	silice
métaux	○ •	or	○ A	argent	○ H	mercure	○ C	cuivre
					○ S	étain	○ F	fer
					○ P	plomb		etc.
acides	□ M	ac. muriatique (HCl)	□ A	ac. acétique	□ B	ac. borique		etc.
composés mal définis et non acidifiables	◇ E	éther	◇ A	alcool	◇ B	bitume	◇ EV	essence volatile
oxydes de l'azote	$N_2O = / \overline{\quad}$	oxyde de diazote	$NO = / \text{—}$	oxyde d'azote	$NO_2 = / \underline{\quad}$	dioxyde d'azote		

Figure 1.5 – Symboles de Hassenfratz et Adet.

Dalton, constatant que dans ses combinaisons avec quelque corps simple que ce soit l'hydrogène contribuait pour la plus petite part à la masse de la combinaison, a attribué à l'atome d'hydrogène la masse  $H = 1$  et appelé « masse atomique » cette grandeur relative. La grande erreur de Dalton a été de considérer de façon pragmatique (voir plus haut) que l'eau était formée par l'union d'un seul atome d'hydrogène et d'un seul atome d'oxygène. Quoiqu'il en soit, l'idée des masses atomiques va conduire les chimistes à entreprendre de nombreux travaux pour leur détermination précise ; elle va les conduire également à émettre des hypothèses sur la structure de la matière.

**UHLENBECK**, George Eugene (1900-1988) – Études doctorales à l'université de Leyde sous la direction de Ehrenfert, doctorat en 1927 – Enseignant à l'université du Michigan (1927), puis professeur à Utrecht, partage ses travaux de recherche entre les États-Unis et les Pays-Bas – Découverte du spin de l'électron en 1925, travaux sur la structure atomique et la théorie cinétique de la matière.

**VAUQUELIN**, Louis Nicolas (1763-1829) – Études de pharmacie en officine (1776-1779), puis à Paris – Assistant de Fourcroy (1780) – Pharmacien chef de l'hôpital militaire de Melun et directeur de la Régie des Poudres et Salpêtres (1793-1794), professeur de chimie de l'École des mines, à l'École polytechnique et essayeur à la Monnaie (1794), professeur au Collège de France (1801) et directeur de l'École supérieure de pharmacie à sa création (1803), professeur au Muséum d'histoire naturelle (1804) et de l'École de médecine (1811) – Étude (avec Fourcroy) de la stabilité des chlorates (1794). Recherches minéralogiques conduisant à la découverte du chrome (1797, indépendamment de Klaproth), étude des composés du chrome, identification de l'oxyde de béryllium et découverte du béryllium qu'il appelle glucinium (1798). Méthodes de séparation des métaux de la « mine de platine ». Confirmation de la découverte du lanthane et du cérium. Préparation de l'acide hippurique (1797) et de l'urée (1800) avec Fourcroy. Extraction de l'asparagine (1805, avec Robiquet), de l'acide quinique (1806, avec Valentin Rose). Transformation de l'acide malique en acides maléique et fumarique (1817). Découverte de l'acide cyanique (1818) – Dernier membre élu de l'Académie royale des sciences avant sa suppression en 1793, membre de l'Académie des sciences nouvelle (1795), fait membre de la Légion d'honneur au Camp de Boulogne, au moment de sa fondation.

**VIEHE**, Heinz Günther (1929-) – Professeur de chimie organique à l'université catholique de Louvain (1929-1994) – Étude des mécanismes de réaction ; synthèse du « benzène de Dewar » et du « benzène de Ladenburg ».

**VOLTA**, Alessandro, Conte (1745-1827) – Superintendant des écoles publiques à Côme et professeur au Gymnase de cette ville (1774), professeur de physique expérimentale à l'université de Pavie – Invention d'un eudiomètre pour l'analyse du « gaz des marais », le méthane (1776), invention du condensateur électrique (1780). Loi de la dilatation de l'air (1794), échelle des potentiels électrochimiques des métaux (1793). Création de la « pile de Volta » (1800).

**WALLACH**, Otto (1847-1931) – Études de chimie à Göttingen (1867), où il soutient sa thèse (1869), habilitation à Bonn (1873) – Stagiaire au laboratoire privé de Wichelhaus (université de Berlin), assistant de Kekulé à Bonn (1870), chimiste dans l'industrie (1871, AGFA), retour au laboratoire de Kekulé (1872), Privatdozent (professeur non rémunéré), puis professeur (1876) à Bonn, professeur de chimie à Göttingen (1889) – Étude de problèmes structuraux des molécules organiques, transposition de l'azoxybenzène en 4-hydroxyazobenzène (1880). Recherches sur les huiles essentielles à partir de 1884 ; identification de l'isoprène comme molécule de base des terpènes – Prix Nobel de chimie en 1910.

**WENZEL**, Carl Friedrich (1740-1793) – Formation, dès quinze ans, comme apothicaire et aide-chirurgien. Études de mathématiques, physique et chimie à Leipzig (1766-1769) – Chimiste indépendant à Dresde (1769-1779). Auditeur (1779), puis Assesseur (1786) à l'École des mines de Freiberg, ainsi que « arcaniste » (chimiste) à la Manufacture de porcelaines de Meissen (Saxe) – Détermination quantitative de 200 sels. Découverte de l'influence de la concentration sur les processus chimiques. Premières études cinétiques dans l'attaque des métaux par un acide de référence et détermination de la séquence  $\text{Fe} > \text{Pb} > \text{Sn} > \text{Cu} > \text{Sb} < \text{Hg} > \text{Ag}$ . Découverte de la passivation du fer, recherches sur le contenu en eau de cristallisation de divers sels, description de la coloration de la flamme par introduction de dérivés du cuivre, du bismuth et du bore.

**WERNER**, Alfred (1866-1919) – Études à l'École polytechnique fédérale (ETH) de Zurich (1886), doctorat sous la direction de Hantzsch (1890) sur la distribution spatiale des atomes dans les composés azotés : application de la disposition tétraédrique à l'azote par assignation de son doublet libre à l'un des sommets du tétraèdre, ce qui lui a permis d'expliquer l'isomérie (appelée depuis *syn* et *anti*) résultant de l'asymétrie des amines trisubstituées par des groupements différents. Habilitation en 1891 – Privatdozent (professeur non rémunéré) à ETH (1892), où il est nommé ensuite professeur (1893) – Hypothèse des valences principales et secondaires, point de départ de sa théorie de la coordination. Vérification de sa théorie par l'examen de composés relevant d'un grand nombre de fonctions de la chimie organique – Prix Nobel de chimie en 1913.

**WICHELHAUS**, Carl Hermann (1842-1927), doctorat en 1863 – Professeur de chimie technologique au Technologisches Institut de l'université de Berlin (1871-1916) – Directeur d'un laboratoire personnel de technologie chimique, il est nommé professeur de technologie chimique à l'université de Berlin à laquelle il cède ses locaux, son matériel et ses collections d'appareils technologiques. Ces dernières seront enrichies par l'apport du matériel de chimie et de physique du professeur Heinrich Gustav Magnus (1802-1870), son prédécesseur à l'université de Berlin – Recherches sur les colorants et les sucres.

**WIECHERT**, Emil Johann (1861-1928) – Études de mathématiques et physique à l'université de Königsberg, doctorat en 1889, habilitation en 1890 – Chercheur, puis assistant (1896-1898) au laboratoire de physique mathématique de Königsberg, professeur associé de géophysique (1897), puis professeur titulaire (1905) à Göttingen – Recherches en physique de l'état solide (thèse), en physique atomique (étude des rayons cathodiques, découverte et caractérisation des électrons dans l'atome), en géophysique (constitution de la terre, propagation des ondes sismiques et développement de sismographes) – Élu membre de l'Académie des sciences de Berlin (1902), de Göttingen (1903) puis de Prusse (1911).

**WILLIAMSON**, Alexander William (1824-1904) – Études de médecine et de chimie avec Gmelin à Heidelberg (1840-1844), puis à Giessen avec Liebig (1844-1846), enfin à Paris, où il monte son propre laboratoire et fréquente l'élite des chimistes français – Professeur de chimie analytique à University College à Londres (1849) – Fellow of the Royal Society et professeur de chimie (1855) – Recherches sur l'oxydation, le bleu de Prusse, découverte du violet de Williamson, préparation d'éthers symétriques et mixtes (1852), de composés carbonylés, d'urée (1847). Identification de la nitroglycérine avec le trinitrate de glycérol. Préparation de l'acide chlorosulfonique.

**WINKLER**, Clemens (1838-1904) – Études de chimie à l'École des mines de Freiberg (1857), doctorat à Leipzig (1864) – Technicien d'une usine de colorants (1857-1872), professeur de chimie minérale et analytique à l'École des mines de Freiberg – Étude des produits secondaires soufrés produits lors de la préparation de l'outremer. Créateur des méthodes industrielles d'analyse des gaz, étude des réactions qui se déroulent dans la tour de Gay-Lussac, lors de la production d'acide sulfurique (1867). Préparation d'acide sulfurique selon le procédé par contact catalytique avec le platine. Mise au point d'analyses électrogravimétriques, préparation de cobalt et de nickel pur, étude des dérivés de l'indium (avec Reich), découverte du germanium (1886).

**WISLICENUS**, Johannes (1835-1902) – Études de mathématiques, de sciences naturelles et de chimie à Halle. Doctorat et habilitation à Zurich (1860) – Assistant (1854) à Harvard College de New Cambridge (États-Unis), gérant d'un laboratoire d'analyses chimiques et enseignant au Mechanics Institute à New-York, assistant à Halle (1857-1859), professeur à l'école cantonale de Zurich (1860), professeur à l'université de Zurich (1864), puis à l'École polytechnique Fédérale (ETH) en 1871-1872. Professeur à Würzburg (1872) et enfin à Leipzig – Synthèse de l'acide lactique (1862) et étude de