

Les infiniments petits de la Chimie

Autor(en): **Guye, Philippe A.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Verhandlungen der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft = Actes de la Société Helvétique des Sciences Naturelles = Atti della Società Elvetica di Scienze Naturali**

Band (Jahr): **93 (1910)**

PDF erstellt am: **17.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-90188>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Les infiniments petits de la Chimie. (Granules, Molécules, Atomes, Electrons.)

Par

le Docteur *Philippe A. Guye*,
professeur à l'Université de Genève.

L'infiniment petit, dans les sciences chimiques et physico-chimiques, se manifeste à nos yeux par de nombreux phénomènes, dont plusieurs sont connus depuis longtemps. Je rappelle d'abord quelques uns des plus frappants : L'extrême sensibilité de l'analyse spectrale, qui permet de déceler 1/3,000,000 de mgr. de sel marin ; la sensibilité plusieurs milliers de fois plus grande de la radioactivité.

Même parmi les phénomènes usuels, cet infiniment petit se révèle à nous de bien des façons : *Faraday* a obtenu autrefois des lames métalliques très minces, de $0,5 \times 10^{-7}$ cm. d'épaisseur ; dans les bulles de savon, l'épaisseur de la tache noire est de l'ordre de 1,07 à $1,21 \times 10^{-6}$ cm. ; une goutte d'huile, étalée sur l'eau, forme une lame à peu près aussi mince (*Roentgen*). Dans un autre ordre d'idées, on peut citer la subtilité des parfums et la toxicité de certains poisons : l'odorat peut percevoir dans 1 cm³. d'air la présence de 1/100,000,000 de mgr. de musc ou d'iodoforme (*Berthelot*) ou de mercaptan (*E. Fischer*) ; 1 gr. de la toxine du tétanos suffirait à tuer 75,000 hommes (*Armand Gautier*).

Antérieurement déjà, *Hofmann* et plus tard *Annaheim* avaient montré que la coloration ou la fluorescence des solutions des colorants organiques modernes (fuchsine, violet d'aniline, fluorescéine, éosine, etc.) ne cessent d'être visibles

qu'à des dilutions voisines de 1 à 2 sur 100,000,000. Le Professeur *Spring* a constaté depuis qu'avec la fluorescéine, cette limite pouvait être abaissée jusqu'à une dilution 20 millions de fois plus grande lorsqu'on observe la solution éclairée par un faisceau lumineux conique et effilé émanant de l'arc électrique. Et encore a-t-on démontré que la dilution devrait être encore 7000 à 8000 fois plus grande pour que la solution ne contienne plus qu'une molécule dans un mm³.

On conçoit que ces phénomènes et d'autres du même ordre qu'il serait trop long de rappeler ici, aient constamment ramené l'attention des chercheurs sur les particules ultimes ou atomes dont est constituée la matière. Sans remonter aux théories des philosophes anciens, auxquels on doit la notion d'atome (*Démocrite, Epicure*) ou aux idées un peu enfantines ou fantaisistes des alchimistes, il est intéressant de constater que les doctrines atomiques ont eu des vicissitudes variées depuis que la chimie moderne s'est constituée sur la base solide des travaux de *Lavoisier* : elles étaient en faveur au commencement du 19^{me} siècle (*Dalton, Avogadro, Ampère, Gay-Lussac*), à peu près abandonnées vers 1850, reprises peu après avec *Cannizzaro, Wurtz, Hofmann, Williamson*, et combattues de nouveau, il y a quelques années encore par l'école énergétique moderne. Elles triomphent aujourd'hui avec l'étude de la radioactivité, des colloïdes, etc., et, fait digne de remarque, ce triomphe est une victoire sans vaincus, car une bonne part du succès est due aux applications de l'énergétisme à l'atomisme.

Mais ce qui distingue l'atomisme contemporain de celui qui l'a précédé, c'est qu'il est sorti du domaine des spéculations de l'imagination pour entrer dans celui de l'expérimentation et de la mesure. Ce qui intéresse aujourd'hui, c'est la mesure de l'infiniment petit sous ses diverses formes et par des méthodes variées se contrôlant les unes les autres, c'est la recherche des lois auxquelles il obéit ; ce qui rehausse d'autre part la valeur de ces travaux, c'est que les progrès des méthodes optiques permettent de con-

trôler dans certains cas les mesures indirectes par des mesures directes; en un mot, *d'invisible* qu'il était, l'infiniment petit de la chimie tend à devenir *visible*.

Il y a là un sujet de portée générale qui intéresse à un haut degré non seulement les sciences physiques et chimiques, mais encore toutes les sciences naturelles et biologiques. Il m'a donc semblé utile de passer en revue les résultats les plus importants des recherches modernes sur les infiniments petits de la chimie que l'on peut subdiviser aujourd'hui en quatre groupes, soit par ordre décroissant de grandeur :

- 1^o les granules (ou grains, ou micelles);
- 2^o les molécules;
- 3^o les atomes;
- 4^o les électrons (ou corpuscules).

Le sujet est si vaste que je serai obligé de me restreindre à des vues générales, laissant dans l'ombre de nombreux travaux de grande valeur scientifique qui intéressent plutôt les spécialistes. Je m'en excuse d'avance auprès des auteurs.

I. Granules (ou grains ou micelles).

Définitions. — Nous commençons par l'étude des plus gros parmi les infiniments petits de la chimie; ils sont souvent assez grands pour que nous puissions les voir, les compter, les mesurer, les suivre dans leurs mouvements; leurs lois peuvent donc être établies par l'observation la plus directe possible; ils présentent à ce titre un très grand intérêt.

Pour préciser nos idées sur ce qu'il faut entendre par *granules*, je vous présente des émulsions de gomme gutte et de mastic dont j'aurai à vous entretenir.

La gomme gutte est cette substance employée pour l'aquarelle; elle est secrétée par le guttier d'Indo-Chine. Dissoute dans l'alcool et étendue brusquement d'un grand

volume d'eau, elle donne une belle émulsion jaune, formée de grains sphériques (granules), de toutes dimensions, mais inférieures à 1 mm. de diamètre. Il en est de même de l'émulsion laiteuse de mastic obtenue par dilution dans l'eau d'une solution alcoolique de mastic, la résine utilisée pour la préparation des vernis.

Les propriétés des émulsions, solutions colloïdales ou fausses solutions, ont été étudiées par de nombreux savants : *Svedberg, Zsigmondy, Siedentopf, Cotton* et *Mouton, Zsylvard, Perrin*, et bien d'autres encore. Les résultats les plus importants à retenir pour le moment sont les suivants :

1^o Les grains ou granules affectent une forme sphérique ; ils sont de toutes grandeurs avec un diamètre inférieur à 1 mm.

2^o Ils sont toujours en mouvement, ce que l'on explique par la théorie du mouvement Brownien (*Gouy*) : la force vive moléculaire du liquide dans lequel ils baignent leur est transmise, d'où le mouvement incessant dont ils sont animés.

3^o Les émulsions étant abandonnées au repos, elles se clarifient dans les niveaux supérieurs tandis que les granules se rassemblent en couches de plus en plus denses dans les niveaux inférieurs.

Ces mêmes caractères se retrouvent à des degrés plus ou moins prononcés dans les *solutions colloïdales*, préparées par centaines, et suivant des méthodes variées : procédés chimiques (précipités d'hydrate ferrique, de sulfure d'arsenic, d'albumine), procédés électriques (arc électrique jaillissant dans l'eau entre électrodes métalliques, suivant la méthode de *Bredig*), etc.

Dans un assez grand nombre de cas, on ne distingue presque plus, à la vue, les grains ou granules, les solutions sont en apparence tout à fait limpides ; par analogie, on admet alors que l'état est le même. C'est pourquoi on a aussi désigné les solutions colloïdales qui présentent ces caractères sous le nom de *fausses solutions*.

Technique expérimentale. — Deux méthodes d'investigation ont joué un rôle capital dans l'étude des granules.

La première concerne *l'ultramicroscope* (*Siedentopf* et *Zsigmondy*, *Cotton* et *Mouton*). Elle repose sur un fait d'observation journalière : chacun sait que l'on distingue beaucoup mieux des poussières en suspension dans un faisceau de lumière lorsqu'on regarde celui-ci de côté. En d'autres termes, en éclairant l'objet latéralement, au lieu de l'éclairer par derrière, comme on le fait avec le microscope ordinaire, on augmente beaucoup la sensibilité de cet instrument ; on le désigne sous le nom *d'ultramicroscope* lorsqu'il est construit avec ce mode d'éclairage latéral.

Tandis que les microscopes ordinaires les plus forts donnent des grossissements de 3000 diamètres et rendent visibles des objets de $0,1 \mu$ environ de diamètre,¹⁾ l'ultramicroscope permet de distinguer sans difficulté des objets de diamètre de $0,01 \mu$ avec la lumière de la lampe à arc, et de $0,003 \mu$, et même un peu moins, avec la lumière solaire d'été.

Grâce à cette ingénieuse méthode, on a constaté que les granules des émulsions de $0,01 \mu$ de diamètre doivent être déjà considérés comme gros, tandis que ceux de $0,001 \mu$ sont fins. Il en est résulté aussi qu'un grand nombre de solutions, dans lesquelles le microscope ordinaire ne révélait

¹⁾ On a souvent de la peine à se représenter ces dimensions infiniment petites. Voici un procédé intéressant signalé par les auteurs anglais :

On trace au tableau 4 traits verticaux dont les longueurs sont de 1 mètre, 1 décimètre, 1 centimètre, 1 millimètre. Le dernier est à peine visible par l'auditoire.

Il en résulte que si l'on grossit mille fois (en diamètre) la longueur de 1 micron (1μ), elle serait représentée par le trait de 1 mm, tandis que le mètre serait représenté par un trait de 1 kilomètre.

Enfin si ce grossissement était encore multiplié par 1000, le trait de 1 mm. représenterait 1 milli-micron ($1 \mu\mu$), tandis que le mètre devrait être figuré par un trait de 1000 kilomètres de hauteur.

la présence d'aucun corps en suspension, contiennent cependant des granules lorsqu'on les examine à l'ultramicroscope. De là la généralisation dont nous parlions plus haut à propos des fausses solutions.

Nous verrons plus loin que les diamètres des molécules gazeuses sont voisins de 0,1 à 0,5 $\mu\mu$ soit en nombre rond 0,2 $\mu\mu$; la théorie indique qu'il faudrait une source lumineuse 40,000 fois plus intense que la lumière solaire pour les distinguer à l'ultramicroscope. Il y a donc peu d'espoir de les voir jamais au moyen de cet instrument.

La seconde méthode qui a joué un rôle capital dans l'étude des émulsions, a pour objet la préparation des *émulsions à grains uniformes*; dans ce but, on avait essayé des sortes de *tamisages*, par filtration sur collodion; une méthode beaucoup plus élégante a été mise en oeuvre par *Perrin*. Sous l'action de la force centrifuge, les granules de gros diamètre, dont les masses sont plus grandes, se portent plus rapidement à la périphérie. En soumettant ainsi une émulsion à des *centrifugations fractionnées* — opérations dont l'analogie avec les distillations fractionnées est évidente, — on parvient à séparer des granules tous de même grosseur; ceux-ci étant remis en suspension, on a ce qu'on appelle une *émulsion à grains uniformes*. Ce sont les seules dont nous nous occuperons dans la suite de cet exposé: on comprend aisément que l'étude d'un système physique quelconque est grandement simplifié si on l'isole d'abord à l'état homogène.

Densité et dimensions des granules. — La mesure des dimensions des granules peut se faire au microscope, mais on arrive à des résultats plus précis par des méthodes indirectes qui supposent la connaissance préalable de la densité de la substance constituant les granules (*Perrin*).

Deux procédés ont été mis en oeuvre pour déterminer cette densité: le premier consiste à mesurer la densité du produit sec d'évaporation d'une émulsion titrée, (c'est-à-dire préparée avec un poids connu de gomme-gutte, mastic, etc.);

le second consiste à opérer par la méthode du flacon, les granules étant assimilés à un corps en poudre. Les deux procédés concordent; ils conduisent à des densités plutôt faibles. Exemples :

granules de gomme-gutte	0,207
„ „ mastic	0,063

Les densités étant connues, voici les trois méthodes qui permettent de mesurer les dimensions des granules :

a) la première est fondée sur la formule de *Stokes* relative au mouvement uniforme de chute d'une sphère dans un fluide visqueux;²⁾ avec une émulsion à grains uniformes, qui vient d'être agitée, cette vitesse est mesurée facilement par le déplacement vertical, de haut en bas, de la couche supérieure clarifiée;

b) la seconde consiste à compter au microscope le nombre de granules dans un très petit volume connu d'une émulsion titrée à grains uniformes; connaissant le poids, la densité et le nombre des petites sphères, on calcule le rayon;

c) la troisième méthode dite des bâtonnets, a quelque analogie avec la précédente; je me borne à la mentionner.

Voici un exemple qui donne la mesure du degré de concordance réalisé par ces trois méthodes :

Rayons de granules uniformes de gomme-gutte :

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
0,45 μ	0,46 μ	0,455 μ
0,213 „	0,212 „	

Ces résultats représentent des moyennes; pour la méthode *b)* par exemple, le dernier résultat (0,212) a été obtenu en comptant environ 11,000 grains.

Loi de répartition des granules à divers niveaux. — Nous avons déjà indiqué que pour un grand nombre

²⁾ Cette vitesse est fonction de la viscosité et de la densité du milieu, de la densité et du rayon de la sphère.

d'émulsions abandonnées au repos, il est visible à l'œil nu que la répartition des granules se fait inégalement à divers niveaux : leur nombre va croissant en descendant de haut en bas.

Perrin a supposé que cette répartition doit suivre la même loi que celle des molécules d'un gaz sous l'action de la pesanteur ; il a vérifié cette hypothèse par divers moyens que nous résumerons plus loin. Pour en saisir mieux le principe et la portée, il est utile de rappeler d'abord ce qui se passe avec les gaz. Commençons par l'air : sa densité étant proportionnelle à la pression, il est évident que la quantité d'air au-dessus de nous à chaque altitude est proportionnelle à la hauteur barométrique. Si la pression est de 1 atm. au niveau de la mer, elle sera des $2/3$ à 3300 m. et de $1/2$ à 5500 m. environ. Donc à 5500 m on a au-dessous de soi la moitié de l'atmosphère ; la limite supérieure est estimée à 100 kilomètres.

Si l'atmosphère était formée d'hydrogène, gaz 14 fois plus léger que l'air, la *hauteur de pression moitié* serait 14×5500 m., soit 80 kilomètres ; si elle était formée d'un gaz 8 fois plus lourd que l'air (par exemple la vapeur d'iode), la moitié de ce gaz serait contenue dans une épaisseur 8 fois plus petite, soit $5500 : 8$ ou 700 m. seulement.

Dès lors, si l'on assimile une émulsion à un gaz formé de molécules infiniment plus lourdes que celles de la vapeur d'iode, la hauteur de pression-moitié sera infiniment réduite par rapport aux données précédentes. Nous allons voir qu'elle est de l'ordre des microns.

Appliquant donc à la répartition des grains d'une émulsion les formules de *Laplace*, relatives aux variations de la densité de l'air en fonction de la pression, *Perrin* est conduit à la relation suivante :

$$\frac{2}{3} w \log \frac{n_0}{n} = \varphi (\Delta - \delta) g$$

où w représente l'énergie granulaire moyenne, n et n_0 les nombres de granules aux niveaux h et 0 , φ le volume d'un granule, δ sa densité, Δ la densité du milieu et g la constante de gravitation.

Vérifications et conséquences. — La vérification de cette formule consiste tout d'abord à compter, dans une émulsion à grains uniformes au repos, le nombre de grains, dans une même section, à divers niveaux. Voici le dispositif

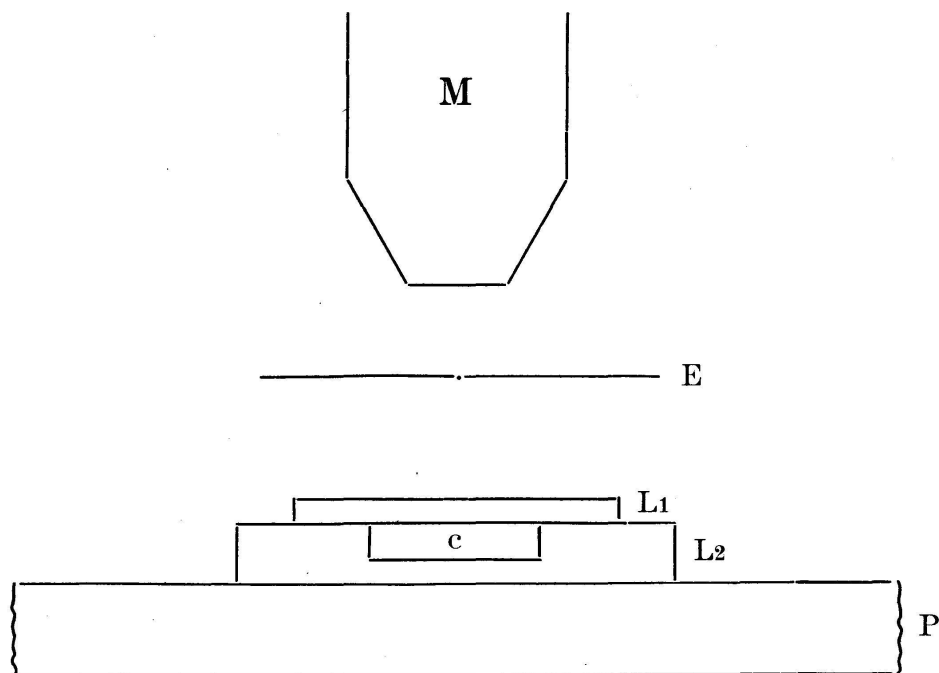


Fig. 1.

M = objectif du microscope; L₂ = lame de verre avec cavité c;
L₁ = lamelle de verre; P = plateau porte-objet; E = écran.

très ingénieux qui permet de réaliser cette expérience (fig. 1).

Dans une lame de verre, du type usuel en microscopie, se trouve un trou cylindrique de 100μ de profondeur; on y introduit une goutte d'émulsion titrée à grains uniformes, qu'on aplatit au moyen d'une lamelle de verre, paraffinée ensuite sur les bords pour éviter l'évaporation. Le tout est placé sur le plateau d'un microscope à fort grossissement, avec faible profondeur de champ; on ne voit ainsi que des

grains situés dans une même couche horizontale, très mince, dont l'épaisseur est d'environ 1μ ; si l'on abaisse l'objectif d'une quantité h , on voit les grains d'une autre tranche, distante de la première d'une longueur h multipliée par l'indice relatif de réfraction entre les deux milieux considérés. Néanmoins, on ne parvient pas à faire ainsi la numération des grains, car ceux-ci, constamment en mouvement, se déplacent, disparaissent ou apparaissent à chaque instant. Deux procédés peuvent être employés pour tourner cette difficulté: 1^o la photographie instantanée, qui n'est praticable qu'avec des grains ayant au moins un diamètre de $0,5 \mu$; 2^o la numération faite par l'observateur, mais dans un champ très restreint pour que l'on n'ait à compter que 5 à 6 grains au plus dans un temps très court; on fera par exemple une lecture toutes les 15 secondes et l'on prendra la moyenne de plusieurs milliers de lectures. Quant à la diminution du champ visuel, on la réalise en interposant entre l'objectif du microscope et la plaque de verre L, une feuille de carton E percée d'un trou d'épingle.

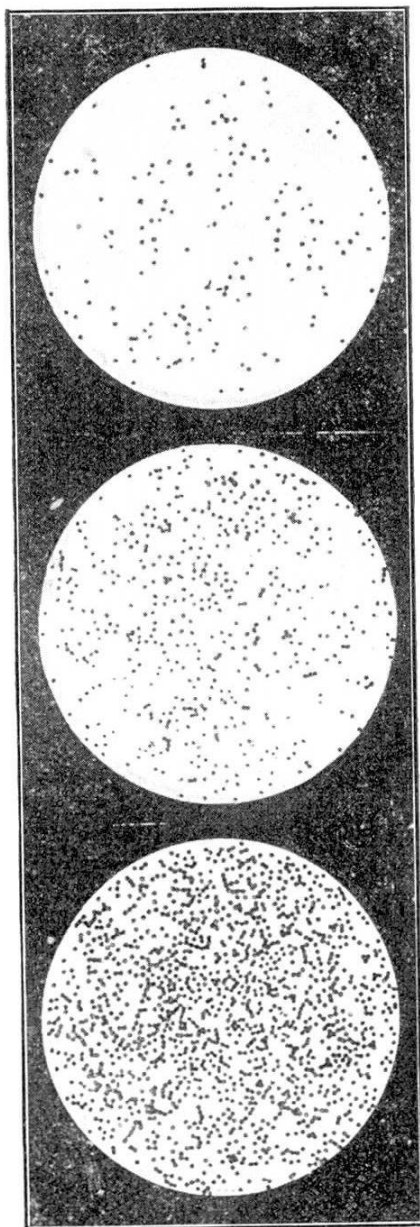
Voici les résultats d'une série de numérations effectuées à divers niveaux, avec une émulsion de gomme-gutte, à grains de $0,212 \mu$ de diamètre; au total, la numération a porté sur plus de 13,000 grains.

niveaux	5μ	35μ	65μ	95μ
nombres de grains				
observés . . .	100 „	47 „	22,6 „	12 „
nombres de grains				
calculés . . .	100 „	46 „	23 „	11 „

La 3^{me} ligne horizontale donne les nombres calculés par la formule modifiée de *Laplace*.

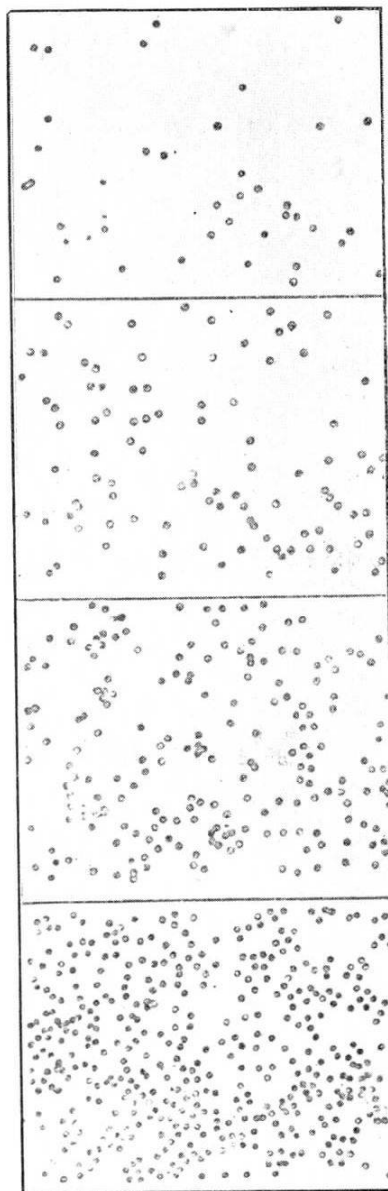
On voit que la loi de répartition est bien vérifiée, en d'autres termes: *les grains se distribuent aux divers niveaux suivant la même loi que les molécules d'un gaz pesant*. On voit même que la hauteur de pression-moitié serait un

peu supérieure à 30μ . Les figures 2 et 3 donnent une idée de cette répartition de grains à divers niveaux.



Mastic.

Fig. 2.



Gomme-gutte.

Fig. 3.

Mais on peut aller plus loin : tous les éléments de la formule précédente sont directement mesurables, sauf w . Ces éléments étant connus, on calcule la valeur de w et, fait très remarquable, on trouve pour w *la même valeur*

numérique que pour l'énergie cinétique moyenne des molécules gazeuses.

Il en résulte que toutes les lois fondamentales des gaz s'appliquent aux grains en suspension et que l'on peut, au moyen des données expérimentales des émulsions, calculer la valeur de la constante d'Avogadro. On sait qu'on désigne ainsi le nombre de molécules gazeuses contenu dans un molécule-gramme d'un gaz quelconque à 0^0 et sous 1 atm. (soit dans 22,41 litres).

Perrin, auquel on doit ces calculs, a trouvé pour cette constante universelle, à partir des propriétés des émulsions, des valeurs comprises entre 65×10^{22} et 75×10^{22} , et donne la préférence à :

$$N = 70,5 \times 10^{22}$$

Il a contrôlé ce résultat par deux autres méthodes que nous n'avons pas le temps d'exposer en détails; l'une repose sur l'observation de l'agitation de translation des grains: elle consiste à noter toutes les 30 secondes la position d'un même grain dans le champ du microscope convenablement repéré. La fig. 4 donne une idée des tracés souvent très bizarres que l'on obtient en reliant par des droites les positions d'un même grain toutes les 30 secondes. A l'aide de ces tracés, qui comportaient plus de 3000 pointés, et appliquant une formule donnée par Einstein, on trouve pour valeur de la constante d'Avogadro $N = 71,5 \times 10^{22}$. Enfin, une autre méthode plus délicate et probablement moins exacte, fondée sur l'observation de l'agitation de rotation des grains, donne $N = 65 \times 10^{22}$. Des trois valeurs, la plus probable est $N = 70,5 \times 10^{22}$. Nous verrons plus loin que ces résultats concordent avec ceux obtenus par des méthodes très différentes. Nous nous bornerons pour le moment à insister sur leur haute portée. Nous pouvons d'ores et déjà conclure que si les lois fondamentales des gaz s'appliquent qualitativement et quantitativement, avec les mêmes constantes numériques, aux émulsions, nous avons dans ces émulsions une vision réelle de la conception que

nous nous étions faite de l'état gazeux, avec cette différence toutefois, que les granules représentent alors des molécules énormes par rapport à celles des gaz usuels. Dans tous les cas, il est bien curieux de constater que les lois des gaz se vérifient même avec des émulsions dont les grains, comparés

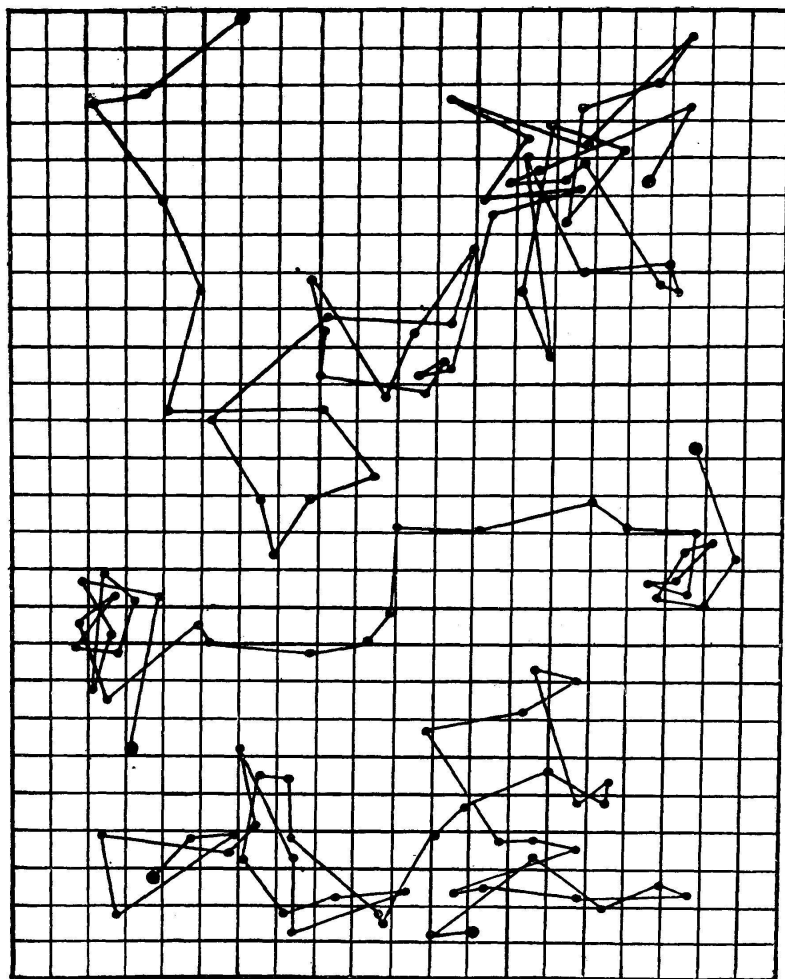


Fig. 4.

à la molécule-gramme des chimistes, aurait un poids moléculaire de 200,000 tonnes (pour $H_2 = 2$ gr.)!

II. Molécules.

La notion de molécule n'est pas nouvelle pour nous; nous avons tous étudié la chimie, fondée sur les théories

atomiques, et nous savons combien ces conceptions ont été fructueuses.

Pour rester dans notre sujet de l'infiniment petit en chimie, nous résumerons aussi brièvement que possible les résultats des calculs théoriques par lesquels on détermine les dimensions absolues des molécules; nous nous arrêterons un peu plus longtemps sur quelques expériences permettant dans certains cas de contrôler directement ces résultats.

Calcul théorique des dimensions moléculaires. — Plusieurs méthodes de calcul sont déjà anciennes; on les doit à *Clausius*, *Maxwell*, Lord *Kelvin* et *Van der Waals*; elles reposent sur la mesure des coefficients de diffusion des gaz, sur leur conductibilité pour la chaleur et leur perméabilité électrique (constante diélectrique), propriétés qui dépendent, — on le comprend aisément, — du nombre et des dimensions des molécules, ainsi que de leur vitesse. Ces calculs ont été révisés avec des données expérimentales plus exactes; les résultats sont résumés dans les deux premières lignes du tableau suivant, où sont inscrites également les valeurs obtenues par des méthodes de calcul plus modernes, dont le principe est rappelé en quelques mots seulement:

Tableau I.

Calcul de la constante N d'Avogadro par diverses méthodes.

Méthodes	N
1. Méthode de Van der Waals (lois des gaz) .	62 × 10 ²²
2. Méthodes de Clausius-Maxwell	101 × 10 ²²
3. Formule de diffusion des corps dissous (Einstein)	(40 à 90) × 10 ²²
4. Mobilité des ions dans l'eau	100 × 10 ²²
5. Coloration bleue du ciel (Rayleigh) . .	90 × 10 ²²
6. } Charge des ions gouttelettes condensés	62 × 10 ²²
7. } dans les gaz ions collés sur fines poussières . . . , .	65 × 10 ²²

8.	}	Rayons α	charge de chaque projectile	62×10^{22}
9.		des corps	vie du radium	$70,5 \times 10^{22}$
10.		radioactifs	transmutation du radium en helium	71×10^{22}
11.	Rayonnement des corps noirs, énergie du spectre infrarouge			69×10^{22}

Si l'on ajoute à ces 11 résultats les 3 obtenus par l'étude des granules, cela porte à 14 le nombre des méthodes indépendantes pour déterminer le nombre N. On conviendra avec *Perrin*, auquel nous empruntons ce tableau, que peu de constantes naturelles sont fixées par des méthodes aussi variées et aussi différentes. Alors même que les résultats manquent encore de concordance, — ce qu'il faut attribuer soit à l'imperfection des mesures, soit aux simplifications introduites dans les raisonnements, — ils convergent indiscutablement vers un même nombre. C'est là un argument de grande valeur à l'appui de ces théories.

Par des considérations trop longues à développer ici, il faut enfin ajouter que l'on peut calculer approximativement les diamètres des molécules gazeuses supposées sphériques. Voici quelques unes de ces valeurs en cm.

Tableau II.

Helium . . .	$1,7 \times 10^{-8}$	Oxygène . .	$2,6 \times 10^{-8}$
Argon . . .	$2,7 \times 10^{-8}$	Ether éthylique	$6,0 \times 10^{-8}$
Hydrogène . .	$2,0 \times 10^{-8}$	Mercure . . .	$2,8 \times 10^{-8}$
Chlore . . .	$4,0 \times 10^{-8}$	Anhydrite car-	
Azote . . .	$2,7 \times 10^{-8}$	bonique . .	$3,4 \times 10^{-8}$

On a même donné la formule suivante pour calculer la valeur approchée du diamètre moléculaire d'un corps quelconque dont on connaît la densité et le poids moléculaire M dans le système H=1

$$D = 0,25 \sqrt[3]{\frac{M}{d}} \mu\mu$$

Les résultats sont donnés en millimicrons $\mu\mu$.

Dans le même ordre d'idées, on déduit des théories cinétiques qui nous occupent en ce moment, la valeur de la vitesse moyenne des molécules en fonction du poids moléculaire usuel. Pour des gaz, à 0° centigrade, sous la pression d'une atmosphère, cette vitesse U est donnée par la relation

$$U = \frac{261\ 100}{\sqrt{M}} \text{ cm : sec.}$$

Confirmations expérimentales. — Celles-ci ne sont pas encore très nombreuses; elles sont cependant assez frappantes pour qu'il convienne de s'y arrêter quelques instants. Pour ne pas abuser de votre temps, nous mentionnerons seulement les plus démonstratives.

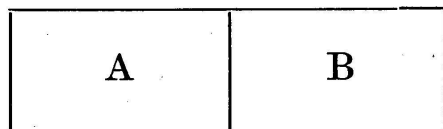


Fig. 5.

Expérience de Cantor (1897). Nous concevons un gaz comme formé de molécules élastiques, animées de grandes vitesses, rebondissant constamment sur les parois des vases qui les contiennent; la pression que supporte ces parois est la résultante de l'espèce de bombardement moléculaire auquel elles sont soumises.

Cantor prépare une lame de verre dont la moitié antérieure A et la moitié postérieure B ont été recouvertes d'une mince couche de cuivre (fig. 5). Cette lame est placée à l'extrémité d'une suspension bifilaire dans un récipient fermé.

Si l'on introduit de l'air dans ce récipient, elle reste immobile; en effet ses deux faces sont soumises à un bombardement moléculaire d'égale intensité.

Si l'on remplace l'air par le chlore, — qui attaque lentement le cuivre en formant un chlorure, — la lame subit

un déplacement, la partie antérieure cuivrée A se portant en avant, et la partie postérieure cuivrée B, en arrière.

En effet, les molécules de chlore qui se combinent avec le cuivre exercent sur les parties cuivrées une pression moindre que sur les parties non-cuivrées sur lesquelles les molécules de chlore sont réfléchies; de là le mouvement de torsion que l'expérience confirme.

Expériences de Devaux (1904).— Ces expériences consistent à mesurer les épaisseurs minima de taches d'huile sur l'eau ou sur le mercure, ou de minces couches solides sur l'eau, et à les comparer avec les données des formules sur les dimensions moléculaires. Dans ce but, on dissout en quantité connue, le corps à étudier, dans un liquide volatil (benzène, chloroforme, etc.). Versant ensuite sur l'eau une goutte de volume connu de cette solution, on mesure, après évaporation du dissolvant, l'étendue de la tache. Ces expériences sont répétées, avec une même substance, au moyen de solutions de plus en plus diluées, jusqu'à ce qu'il se produise un changement brusque de la tension superficielle; à ce moment, la tache est disloquée. Avec cette valeur limite, et connaissant les densités, on calcule aisément l'épaisseur de la couche liquide ou solide, désignée sous le nom *d'épaisseur critique*. Voici les résultats obtenus:

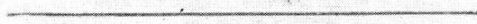
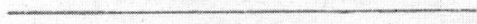




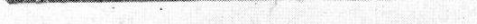

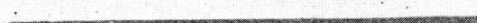

Tableau III.

	Substances	Épaisseurs critiques	Diamètres moléculaires calculés
Liquides	Huile d'olive . .	0,9 à 1,3 $\mu\mu$	0,9 $\mu\mu$
	Acide oléique . .	1,4 à 1,5 „	0,7 „
	Sulfure de cuivre	0,4 à 0,5 „	0,25 „
	„ de mercure	0,2 à 0,3 „	0,29 „
	„ de plomb	0,3 à 0,4 „	0,31 „
Solides	Iodure d'argent .	1,2 à 1,8 „	0,33 „
	Acide stéarique .	1,7 à 2 „	0,62 „
	Palmitate de cétyle	1,5 à 1,7 „	0,78 „
	Albumine . . .	3,0 à 8,0 „	1,87 „
	Stéarate d'alumine	1,25 „	1,15 „

Épaisseurs limites pour l'état solide et l'état liquide multipliées par un million. (1 millim. représente 1 μ . μ)


Épaisseurs trouvées directement par l'expérience.

Dimensions théoriques des molécules au même grossissement.

	.. Sulfure de mercure.
	.. Sulfure de plomb.
	.. Sulfure de cuivre.
	.. Huile d'olive.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
	.. Tripalmitine.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
	.. Spermaceti.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
	.. Acide stéarique.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
	.. Iodure d'argent.
	.. Stéarate d'alumine.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●
	.. Albumine.	●●●●●●●●●●●●●●●●●●

 8 μ . μ Albumine (maximum).

 6 μ . μ }

 12 μ . μ } Tâche noire (bulles de savon).

Couches de passage
(D'après Vincent)

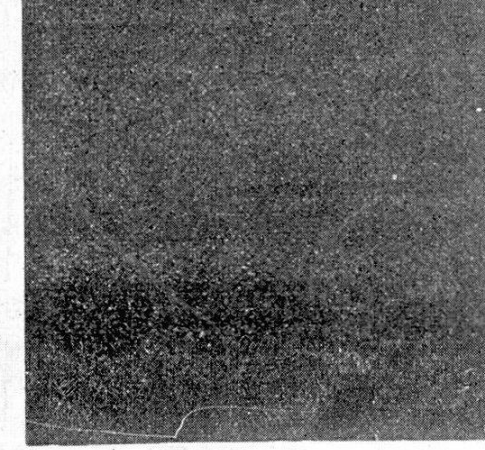
 50 μ . μ } Limite extrême de ce que l'on peut voir au microscope.
L'épaisseur d'un microbe ordinaire de 1 μ . μ ne pourrait être représenté que par une bande de 1 mètre de largeur.

Fig. 6.

On compare ensuite ces épaisseurs critiques avec les diamètres moléculaires théoriques (3^{me} colonne), déduits des formules rappelées plus haut, et l'on constate qu'elles sont presque toujours du même ordre de grandeur, souvent un peu plus fortes, *comme si les lames d'épaisseur critique étaient formées d'une, ou au plus, de deux assises de molécules.*

Tous ces résultats sont représentés de façon très frappante par la fig. 6.

C'est là, on en conviendra, une confirmation très suggestive des méthodes de calcul des diamètres moléculaires.

Expériences d'Herzog et Karsanowski (1908). — Nous avons vu qu'il y avait peu de chances de voir jamais les molécules des gaz à l'ultramicroscope. Il n'en est plus de même des molécules très grosses de certains composés complexes. C'est ce qu'ont constaté *Herzog et Karsanowski* avec certaines matières albuminoïdes dont ils ont mesuré d'abord le poids moléculaire, rapporté à l'hydrogène, par la détermination expérimentale des coefficients de diffusion.

Ils ont trouvé les résultats suivants :

Substances	Poids moléculaires
Ovalbumine	17,000
Pepsine	13,000
Invertine	54,000
Emulsine	45,000

Calculant ensuite le diamètre moléculaire de ces corps, au moyen de relations établies par *Einstein*, ils ont trouvé, pour les plus grosses molécules, 6 $\mu\mu$; dans les solutions examinées à l'ultramicroscope, ils observaient d'autre part des granules de 6 $\mu\mu$. On peut donc dire que *dans certaines conditions, on peut voir les molécules et que leur diamètre correspond à celui qu'indique le calcul.* On ne peut donc plus douter de leur réalité.

Expériences d'Ehrenhaft (1907) — En pulvérisant l'argent en poussière impalpable, au moyen de l'arc électrique, on obtient des particules très petites, d'un diamètre de

3×10^{-6} cm. environ; elles sont encore visibles à l'ultra-microscope et sont si ténues qu'elles flottent longtemps dans l'air; pourtant elles sont 336 millions de fois plus lourdes qu'un atome d'hydrogène. En suivant leur mouvement au microscope, on peut mesurer leur vitesse moyenne, qui est de $4,6 \times 10^{-3}$ cm. par seconde, tandis que des relations cinétiques établies par *Smoluchowski*, analogues à celle rappelée plus haut, conduisent à la valeur *à priori* de $4,8 \times 10^{-3}$. On conviendra que la concordance est tout à fait remarquable.

Transition entre granules et molécules. — Ceci nous amène à dire quelques mots du point de passage entre granules et molécules; les expériences que nous venons de citer démontrent déjà qu'il est difficile à saisir. Au point de vue théorique d'abord, la différence est peu de chose: les uns et les autres suivent les mêmes lois; ils ne se distinguent que par le milieu dans lequel ils se meuvent: l'eau (ou un liquide) pour les granules des solutions colloïdales, l'air pour les particules métalliques *d'Ehrenhaft*, l'éther des physiciens pour les molécules des gaz. Quant aux dimensions, nous venons de constater que les grosses molécules sont de la grandeur des petits granules et sont visibles à l'ultra-microscope.

Par d'autres expériences, on ne peut non plus trouver une différenciation nette, ainsi que l'a démontré *Svedberg*: dans certaines conditions, les solutions de chlorure d'or deviennent *colloïdales*, c'est-à-dire tiennent en suspension des granules; aux grandes dilutions, elles sont normales, ou *cristalloïdales*, suivant l'expression admise; elles ne tiennent alors en suspension aucun granule et ne possèdent plus les propriétés caractéristiques des solutions colloïdales. Cependant, en étudiant le pouvoir absorbant de ces diverses solutions pour la lumière, *Svedberg* n'a pu constater qu'un changement absolument continu en fonction de la dilution; on n'observe aucune variation brusque, indice d'un changement d'état brusque.

Le passage de l'état moléculaire à l'état granulaire se fait donc par une transition insensible, sans aucune démarcation entre les deux domaines. Il faut presque en conclure que les forces qui assurent la stabilité d'une molécule sont les mêmes ou d'une nature très voisine de celles qui retiennent assemblées entr'elles les molécules constituant un granule.

III. Atomes.

Nos connaissances sur les atomes sont encore moins précises, si l'on peut employer ce terme, que celles sur les molécules. En effet, toutes les déductions théoriques sur la grandeur et les propriétés des atomes échappent au contrôle direct, les dimensions étant bien inférieures à la limite de visibilité. Néanmoins le raisonnement permet de se faire une idée assez exacte de la complexité du problème, ce qui, dans ce domaine, est déjà beaucoup.

1^o Un premier point doit être mis dès l'abord en lumière: nous venons de voir qu'il est difficile de différencier, par leurs dimensions, les grosses molécules des petites granules. Un fait analogue peut être constaté entre les dimensions des molécules peu complexes et les atomes. Si l'on se rapporte en effet au Tableau II, on remarque que les diamètres moléculaires de gaz biatomiques ou même polyatomiques (c'est-à-dire dont les molécules sont formées de plusieurs atomes) — tels O_2 , N_2 , H_2 , CO_2 , Cl_2 , $(C_2H_5)_2O$, — sont du même ordre de grandeur que les diamètres des gaz monoatomiques, chez lesquels l'atome se confond avec la molécule, — tels He, Ar, Hg.

Nous en tirons cette conclusion très importante: *Dans la molécule, les espaces interatomiques sont faibles par rapport aux dimensions moléculaires.*³⁾

³⁾ Ceci est confirmé par l'étude du rapport des deux chaleurs spécifiques des gaz. Ce rapport est égal à 1.667 pour les gaz monoatomiques ainsi que l'indique la théorie; il faut arriver à des molécules aussi complexes que $(C_2H_5)_2O$ pour que ce rapport soit voisin de 1.

Il en résulte que l'on pourra déduire des valeurs *approchées* des volumes atomiques à partir des valeurs des volumes moléculaires.

D'autre part, il est bien évident que le calcul des masses absolues des atomes présente la même précision relative que celui des masses absolues des molécules.

2^o *La force de gravitation est-elle suffisante pour expliquer la stabilité des édifices moléculaires?* En d'autres termes, est-elle la cause première de l'affinité chimique?

On avait supposé au commencement du 19^{me} siècle, à la suite des travaux de *Bertholet*, que telle était bien l'origine de l'affinité chimique; mais l'étude des faits ne tarda pas à orienter les chimistes dans une autre direction; les travaux de *Berzelius*, de *Davy* et de *Faraday*, démontrèrent en effet que les charges électriques jouaient un rôle considérable dans les phénomènes chimiques.

L'impossibilité d'attribuer à la gravitation les forces attractives qui retiennent les atomes dans la molécule a été mise en évidence par *Helmholtz*, à la suite d'un calcul assez simple dont nous indiquons les résultats dans la forme que lui ont donnée plus récemment *Arrhenius* et *Stark*.

L'énergie électrique nécessaire pour séparer l'hydrogène et l'oxygène dans un gramme d'eau, peut se calculer au moyen des données relatives à l'électrolyse de l'eau. On trouve ainsi que cette quantité d'énergie est égale à l'attraction newtonienne qu'exercerait une fraction de la terre dont le rayon serait de 31/2 kilomètres (*Arrhenius*). L'affinité chimique est donc certainement due à des forces incomparablement plus grandes que la force de gravitation.

On peut encore s'en rendre compte autrement: Nous verrons plus loin que les atomes portent des charges électriques qui ont été mesurées et que dans une molécule d'hydrogène par exemple, ces deux charges sont de signe contraire. Connaissant les grandeurs de ces charges, les dimensions absolues moléculaires et atomiques ainsi que les masses absolues des atomes dans une molécule telle que

celle du gaz hydrogène, on peut calculer la force attractive résultant de l'action des deux charges électriques l'une sur l'autre, et la comparer à la force attractive due à l'attraction newtonienne entre les deux atomes. On trouve ainsi que la première est 10^{25} fois plus grande que la seconde (*Stark*)!

Dans l'étude des forces qui assurent la stabilité de l'édifice moléculaire, nous pouvons donc négliger les attractions newtoniennes (gravitation) pour ne tenir compte que des attractions électriques.

3^o L'analyse spectrale nous démontre ensuite que *l'atome lui-même doit être représenté par un système d'une extrême complexité.*

En effet, chaque raie spectrale d'un élément correspond à un point de l'espace environnant l'atome, où se produisent des vibrations de l'éther, ou des ondes électromagnétiques, en nombre absolument déterminé. Avec des corps, tels que les métaux du groupe du fer par exemple, caractérisés chacun par plus d'un millier de raies, il faut donc concevoir l'existence de plus de mille centres d'ébranlement de l'éther ou d'ondes électromagnétiques.

Pour se faire une idée de la complexité d'un pareil système, on a comparé quelquefois l'atome à un piano muni d'un mécanisme lui faisant rendre toujours les mêmes notes caractéristiques. On juge ainsi de la complication d'un instrument qui devrait toujours donner plus d'un millier de notes différentes et caractéristiques. C'est ce qui a fait dire qu'un atome doit être infiniment plus compliqué qu'un piano. Mais il faut encore ajouter que c'est quelque chose de beaucoup plus parfait, lorsqu'on remarque que les 1000 raies spectrales caractéristiques d'un élément du groupe du fer correspondent toujours exactement au même nombre de vibrations lumineuses, que le métal soit de provenance terrestre, ou céleste (météorites), ou astrale (spectres des étoiles).

La notion d'atomes soulève encore un grand nombre de questions du plus haut intérêt : classement périodique des

éléments, valences, dispositions spatiales des atomes dans la molécule (stéréochimie) etc. Tous ces sujets nous entraîneraient beaucoup trop loin pour le temps dont nous disposons; il en serait de même si nous voulions résumer de façon un peu complète les phénomènes de la radio-activité qui jouent cependant un rôle important pour établir la notion d'*électron* dont j'ai encore à vous entretenir. Je me bornerai donc à analyser en dernier lieu les conceptions de l'école anglaise sur les électrons et la constitution des atomes après avoir indiqué sommairement les faits principaux sur lesquels elles s'appuient.

IV. Electrons.

Electrons. — Lorsque la décharge électrique se produit dans les gaz raréfiés, on constate que les rayons émis par la cathode sont déviés par le champ magnétique, et se comportent comme s'ils étaient formés de particules très petites chargées d'électricité négative et animées d'une vitesse considérable, n'atteignant pas cependant la moitié de la vitesse de la lumière. Ces rayons rendent le verre phosphorescent; ils traversent des lames métalliques minces. Par des méthodes très ingénieuses, reposant à la fois sur l'expérience et sur la théorie, on a pu déterminer la *masse* de ces particules et la *grandeur des charges d'électricité négative* qui les constituent.

Ces mêmes particules ont été observées dans d'autres phénomènes; elles sont émises avec toutes les mêmes propriétés, notamment avec la même masse et la même charge d'électricité négative.

a) par les métaux ou des corps quelconques (la chaux par exemple), lorsqu'ils sont portés à l'incandescence;

b) par les métaux, à la température ordinaire, soumis à l'action des rayons ultra-violetts;

c) par les corps radio-actifs, lors de leur décomposition spontanée, le rayonnement β du radium est constitué par ces particules;

d) par certains corps, à la température ordinaire, les sels des métaux alcalins, par exemple.

Ces particules ont été désignées sous le nom de *corpuscules* ou d'*électrons*. Leur masse, leurs dimensions et leur charge électrique ont été déterminées par plusieurs méthodes différentes, avec les résultats suivants :

Masse absolue d'un électron . . .	= 6×10^{-28} gr.
Masse par rapport à l'hydrogène	= $1/1700 = 0,00054$
Rayon d'un électron	= $10^{-13} =$ cm.
Charge négative d'un électron . . .	= $3,1 \times 10^{-10}$ unités électrostatiques.

Constitution électronique de la matière. — Des faits qui précèdent, on arrive à diverses conclusions qui constituent la base de la théorie électronique de la matière.

Tout d'abord — nous venons de le constater, — on conclura que *tous les atomes contiennent et émettent, dans certaines conditions, des particules électriques chargées négativement, qui ont été désignées sous les noms de corpuscules ou électrons.*

Comme, à l'état libre, les corps sont électriquement neutres, il faut nécessairement que *tous les atomes contiennent aussi une ou plusieurs particules électriques chargées positivement.* On est conduit ainsi à la conception suivante de l'atome.

Dans tout atome il y a une ou plusieurs masses chargées d'électricité positive en équilibre avec un plus ou moins grand nombre d'électrons.

De toutes les observations faites jusqu'à présent, on peut conclure que *les masses chargées positivement sont de l'ordre de grandeur des atomes.* D'autre part, d'après des travaux très récents, il est probable que *le nombre d'électrons entrant dans tout édifice atomique est égal au poids atomique usuel (rapporté à $H = 1$) multiplié par 3.*

Allant plus loin, on constate que des masses chargées positivement ne peuvent être en équilibre avec des masses

chargées négativement, que si ces masses sont animées de mouvement de grandes vitesses; autrement, elles se précipiteraient les unes sur les autres. On a calculé ainsi que *la vitesse des électrons, dans tout atome, doit atteindre environ 19×10^{24} cm. par seconde.*

La mécanique de l'atome est ainsi ramenée à l'étude des systèmes en équilibre qui peuvent se produire entre des masses électriques positives et négatives. Comme certaines données manquent pour résoudre ce problème, on a formulé, pour y suppléer, diverses hypothèses.

Les uns supposent que les masses matérielles n'existent pas comme telles et que l'atome est constitué par une ou plusieurs masses électriques positives en équilibre avec un assez grand nombre de petites masses électriques négatives, les électrons. On peut démontrer alors qu'un système constitué de la sorte a toutes les propriétés connues de la matière. C'est le point de vue de *J. J. Thomson*.

Les autres admettent au contraire que les masses électriques n'existent pas comme telles, qu'elles ont toujours un support matériel inséparable; ce point de vue a été développé par *Fournier d'Albe*.

Le premier semble cependant avoir la préférence de la majorité des physiciens.

Quel que soit le point de vue adopté, il faut également faire de nouvelles hypothèses si l'on veut étudier de plus près les systèmes en équilibre constitués par les atomes. Là encore, on a le choix entre diverses solutions: *J. J. Thomson* admet, par simple motif de simplification, que dans un atome les électrons sont distribués à l'intérieur de la masse d'électricité positive, répartie sur la surface d'une sphère, et y décrivent des orbites circulaires, parfois concentriques. *Nagaoka*, au contraire, suppose que les électrons décrivent leurs mouvements orbitaires à l'extérieur de la masse d'électricité positive, comme les planètes tournent autour du soleil.

Ce dernier mode de représentation est au premier abord plus séduisant, attendu qu'on trouve, dans ce cas, plusieurs relations curieuses, par exemple, celles-ci : toutes les principales dimensions relatives de l'univers sont comparables aux dimensions relatives des électrons, atomes, molécules, etc. ; le facteur de réduction pour passer des premières aux secondes est dans le rapport approximatif de 10^{22} à 1 ; le rayon du système solaire divisé par 10^{22} donne sensiblement le rayon d'un atome ; le rayon de Neptune, divisé par 10^{22} , donne le rayon d'un électron ; la distance du soleil aux étoiles fixes, les plus rapprochées, divisée par 10^{22} , donne une valeur sensiblement égale au libre parcours moyen des molécules d'air sur les hautes montagnes. La masse de la terre est $\frac{1}{324000}$ de celle du soleil, et ce rapport est sensiblement celui qui relie la masse d'un électron à celle des atomes des métaux lourds. On sait enfin que le soleil est électriquement positif, tandis que la terre est négative, ce qui constitue une nouvelle analogie entre le système solaire et un système représentant un atome. Bref, dans ces conditions, tous les systèmes solaires de l'univers visible donneraient l'image, multipliée par 10^{22} , d'un gaz à molécules monoatomiques (étoiles simples) ou biatomiques (étoiles doubles) etc. ; seule une portion de la voie lactée semble avoir une consistance qui puisse, dans cette image, donner une idée de l'apparence métallique (*Fournier d'Albe*).

Par contre, à d'autres points de vue, la conception de *J. J. Thomson* (électrons à l'intérieur de la masse positive) se prête plus facilement à l'étude mathématique des conditions de stabilité de l'atome. On peut alors démontrer que le nombre des éléments doit être limité, en ce sens que le nombre des systèmes stables formés par une masse positive et un nombre croissant d'électrons est, lui aussi, très limité. Par exemple, avec 6 électrons sur une orbite circulaire, la masse positive étant périphérique, le système n'est pas stable ; il l'est avec 5 électrons sur une seule orbite circulaire ; pour un plus grand nombre d'électrons, il faut

plusieurs orbites concentriques pour assurer la stabilité.

Vérifications des hypothèses sur la constitution électronique de la matière. — Les considérations précédentes parlent surtout à l'imagination. Il convient donc d'indiquer en quelques mots les vérifications auxquelles ont donné lieu les conceptions électroniques. Ainsi que l'a montré tout particulièrement *J. J. Thomson*, ces hypothèses permettent d'interpréter de façon simple un grand nombre de phénomènes physiques, à savoir : la *conductibilité électrique* et la *conductibilité thermique*, qui se ramènent à des déplacements d'électrons ; les *effets de Hall, de Peltier, de Thomson* donnent lieu à des interprétations satisfaisantes que nous n'avons pas le temps de résumer. Les *raies spectrales* nombreuses, et toujours caractéristiques, d'un même élément correspondraient aux vitesses de rotation caractéristiques de chacun des électrons constitutifs de l'atome.

L'étude mathématique des divers systèmes stables entre électrons et masses positives fait apparaître certains groupements stables, revenant périodiquement, à mesure que l'on considère des systèmes de plus en plus complexes. On s'expliquerait ainsi *le retour périodique de certaines propriétés*, mis en lumière par *Mendelejeff* et ses continuateurs ou devanciers.

Les phénomènes de *désintégration des éléments radioactifs* se conçoivent aussi aisément : Un ou plusieurs électrons s'échappant du système constituant un atome, — et cela en raison des vitesses énormes dont ils sont animés, — toute la stabilité du système peut être compromise. On verra alors se produire la destruction de l'atome avec émission : 1^o d'électrons, soit — dans le cas du radium que nous prendrons ici comme exemple, — le rayonnement β ; 2^o de parties de la masse chargée positivement (rayonnement α) que l'on a identifié avec l'hélium. Le reste de la masse positive et un certain nombre d'électrons constitueront alors un nouvel élément de poids atomique, moins élevé ; telle l'émanation, dont le poids atomique, voisin de 222 diffère

de celui du radium (226), d'une quantité à peu près égale à celui de l'hélium (4).

Fait extrêmement remarquable et sur lequel on n'a peut-être pas assez insisté, *ces désintégrations atomiques obéissent aux lois des vitesses des réactions chimiques usuelles*, en ce sens qu'elles sont représentées par une équation de réactions de 1^{er} ordre; elles s'en écartent d'autre part en ce que la constante de vitesse est indépendante de la température, ce qui s'explique par le fait que les variations de température impriment au système atomique des variations de force vive négligeables par rapport à la force vive colossale des électrons en mouvement. La constance de la chaleur dégagée par la désintégration d'un élément radioactif en est une preuve, en même temps qu'elle fait de ce phénomène quelque chose de tout à fait analogue à la décomposition exothermique d'un corps explosif, tel que l'iodure d'azote ou la nitroglycérine.

L'émission d'électrons dans les gaz raréfiés (rayons cathodiques), *ou par les corps incandescents*, serait, dans les idées actuelles, le phénomène de désintégration extrêmement atténué, réduit en quelque sorte à d'infimes proportions, sans désagrégation appréciable de la masse positive entrant dans la structure de l'atome. On conçoit en effet qu'un élément radioactif dont la durée de vie se chifferrait par myriades de siècles apparaisse comme tout à fait stable à l'observateur dont les expériences s'étendent au plus à la durée d'une vie humaine.

La décomposition d'autres éléments chimiques par l'émanation se comprend aussi facilement dans ces conceptions; le bombardement par les particules α et β expulsées, de l'émanation avec des vitesses énormes, qui leur donnent une force vive considérable, peut, en effet, produire sur un autre atome une rupture d'équilibre électrique entre électrons et masses positives, d'où désintégration de cet atome avec apparition d'un autre élément de poids atomique plus petit (Expériences de *Ramsay*):

La notion de valence. — Que devient au milieu de ces idées nouvelles, la notion de *valence* des chimistes? C'est une question qui mérite d'autant plus de retenir notre attention que pour la première fois on parvient à donner à cette notion un sens un peu précis.

Si, dans un atome, les charges positives sont exactement équilibrées par les charges négatives, l'élément est électriquement neutre; c'est le corps simple, monoatomique, à l'état libre. Tel le mercure par exemple.

Si un électron peut se détacher de l'atome neutre sous l'action de forces relativement faibles, l'atome restera chargé positivement et revêtira les propriétés d'un cation monovalent; si deux ou plusieurs électrons se détachent dans ces conditions d'un même atome, on aura un cation divalent ou plurivalent. Si un ou plusieurs électrons peuvent se fixer sur l'atome neutre, celui-ci sera chargé négativement et revêtira les propriétés d'un anion monovalent ou plurivalent. On conçoit ainsi la possibilité pour un même élément chimique de fonctionner avec des valences différentes, fait qui avait toujours beaucoup embarrassé les chimistes.

On peut concevoir également qu'à partir d'un même atome neutre on puisse obtenir à la fois un cation ou un anion, comme on le voit chez les composés KI et ICl_3 , où l'iode apparaît comme élément électronégatif (dans KI) ou électropositif (dans ICl_3); dans un cas, il y a eu perte d'un électron, dans l'autre, fixation d'un électron. Les molécules biatomiques de corps simples, telles que H_2 se forment à partir d'un atome H cation et d'un atome H anion.

Enfin, si un système atomique a une stabilité telle qu'il puisse très difficilement perdre ou fixer un électron, la valence de l'élément sera nulle; tels sont vraisemblablement les éléments du groupe de l'argon.

Bref, les conceptions électroniques permettent de concevoir facilement la plurivalence d'un même élément, son caractère tantôt électropositif, tantôt électronégatif, la notion d'éléments à valence nulle. Tous ces faits sont compris

dans la définition électronique de la valence: *la valence d'un élément est mesurée par le nombre d'électrons que l'atome peut perdre ou fixer sous l'action de forces relativement faibles, toute perte d'électrons donnant lieu à la formation d'un cation; toute fixation d'électrons à la formation d'un anion.*

On a vu plus haut que la masse d'un électron est de 0,00054 pour $H = 1$. Il en résulte que le poids atomique d'un élément neutre diffère de 0,00054 en plus ou en moins de ce même élément à l'état d'ion monovalent, de $\pm 2 \times 0,00054$ à l'état d'ion bivalent, etc. ces quantités sont si petites qu'elles échapperont longtemps encore à la mesure. Néanmoins, l'ionisation d'un élément neutre apparaît ainsi comme le premier stade de la transmutation de cet élément.

Affinité chimique. — Nous avons rappelé plus haut l'impossibilité d'attribuer l'affinité chimique à l'attraction newtonienne. La conception électronique de l'atome nous en donne une explication simple: Si deux atomes monovalents, tels que le chlore et le sodium, sont capables de s'unir pour former le composé NaCl, c'est que l'un, Na, ayant perdu un électron, devient électropositif, tandis que l'autre, Cl, en ayant fixé un, devient électronégatif; ce que nous appelons la combinaison des deux éléments n'est autre qu'un rapprochement de deux ions sous l'action des attractions électriques puissantes qui s'exercent entr'eux; le rapprochement ne va cependant pas jusqu'à la neutralisation des deux charges de noms contraires, car les charges positives plus considérables qui caractérisent la masse de chaque atome donnent lieu à une répulsion qui doit les maintenir toujours à une certaine distance. Le vieux symbole des chimistes exprimant par un trait la liaison entre les deux atomes



représenterait donc, dans ces idées nouvelles la résultante des deux actions antagonistes (attraction et répulsion) qui

maintiennent les deux atomes liés entr'eux, quoiqu'à une certaine distance, résultante dont la représentation matérielle serait constituée par un électron.

Conclusion. — En résumé, les conceptions électroniques permettent de se faire une idée assez simple de faits d'ordre très différents. On remarquera cependant que l'interprétation de chaque fait conduit souvent à greffer sur les hypothèses principales, des hypothèses auxiliaires, de sorte que ces conceptions doivent encore être acceptées avec réserve; elles ne sont encore qu'un instrument de travail. D'autre part, il faut reconnaître qu'elles permettent de se représenter d'une façon très parlante un ensemble de faits entre lesquels on ne verrait autrement aucun rapprochement; c'est certainement là le caractère d'une théorie fructueuse. L'avenir seul permettra néanmoins de porter un jugement définitif sur la valeur de ces conceptions. Mais, lorsqu'on fait un retour en arrière sur les débuts des théories cinétiques des gaz, d'abord à l'époque où *D. Bernoulli* en jetait les bases, puis à celle où elles furent reprises par *Clausius* et *Maxwell*, pour mesurer ensuite l'étendue des résultats obtenus depuis, en raison de leur extension au domaine des solutions, puis à celui des colloïdes, on doit reconnaître, comme un fait d'expérience, que la Science a tout à gagner à faire crédit à une conception théorique pour peu qu'elle repose sur des faits précis. C'est indubitablement le cas des conceptions électroniques.

V. Conclusions.

Nous venons d'analyser très brièvement les conquêtes de la science moderne dans l'étude des infiniment petits de la chimie, descendant successivement des granules aux molécules, des molécules aux atomes, des atomes aux électrons.

Nous avons vu que les granules sont formés de la juxtaposition de molécules; ils obéissent si bien aux lois qui régissent les mouvements des molécules, que l'on à peine à saisir le point de transition entre les deux ordres de

grandeur : à tel point qu'une molécule d'albumine, par exemple, représente pour nous aussi bien une molécule qu'une granule.

Entre les molécules et les atomes, nous avons fait des constatations analogues : les propriétés des molécules monoatomiques ne se différencient pas nettement de celles des molécules polyatomiques ; les lois physiques auxquelles elles obéissent les unes et les autres sont les mêmes ; les dimensions de molécules monoatomiques et biatomiques ou poliatomique sont absolument du même ordre de grandeur.

Si nous passons enfin des atomes aux masses électriques positives et négatives constituant les atomes, la différenciation est plus nette au premier abord : d'un côté les masses positives sont de l'ordre de grandeur des atomes tandis que les masses négatives ou électrons représentent seulement $1/1700$ environ de l'atome d'hydrogène. Et cependant nous retrouvons dans ce domaine certaines lois générales qui caractérisent les autres domaines ; nous nous bornons à rappeler dans cet ordre d'idées la désintégration des éléments radioactifs suivant les lois de la mécanique chimique, et les analogies signalées entre le monde atomique et l'univers visible.

Pour tout esprit non prévenu, ces transitions insensibles qui caractérisent dans la généralité des cas le passage d'un infiniment petit à l'autre, l'identité ou l'analogie des lois retrouvées dans chaque ordre de grandeur constituent une preuve frappante de la haute portée scientifique et philosophique des conceptions modernes sur les infiniments petits de la chimie.

Il m'a paru qu'il y avait là une raison sérieuse de les résumer dans cette réunion, d'autant plus que c'est à Bâle que sont nées au 18^{me} siècle, avec les travaux de *D. Bernoulli*, les conceptions cinétiques sur la constitution de la matière et que, d'autre part, plusieurs de nos confrères ont contribué, à des titres divers, à leur superbe épanouissement actuel.
