



CHIMIE
NOUVELLE

LA REVUE DE CONTACT DE LA SOCIÉTÉ ROYALE DE CHIMIE

37^{ème} année - novembre 2019



Histoire de la chimie

**The Limits of Participation: Lucia de Brouckère,
a Female Professor at the Solvay Conferences
on Chemistry**

Y. ALEXIOU

1

Nicolas Lémerly, entre mécanisme et alchimie

B. JOLY

8

Epistémologie de la chimie

**La liaison chimique au gré des courants
épistémologiques**

N. CALLAERTS et J. DEHON

16

Directeurs de rédaction

Bernard Mahieu
UCL, Ecole de Chimie
Place Pasteur, 1
Boite L4.01.07
1348 Louvain-la-Neuve
bernard.mahieu@uclouvain.be

Benoît Champagne
UNamur,
Département de Chimie
Rue de Bruxelles, 61
5000 Namur
benoit.champagne@unamur.be

Infographisme

emmanuel@norproduction.eu

Comité de rédaction

Kristin Bartik, ULB
Nicolas Blanchard, Université de Haute-Alsace-Université
de Strasbourg
Sophie Carencu, Sorbonne Université, Paris
Frédéric Castet, Université de Bordeaux
André Colas, Dow Corning
Damien Debecker, UCL
Philippe Dubois, UMONS
Gwilherm Evano, ULB
Danielle Fauque, Université de Paris Sud
Stéphane Gérard, Faculté de Pharmacie, Reims
Bernard Joris, ULg
Sophie Laurent, UMONS
Raphaël Robiette, UCL
Cédric Samuel, École des Mines de Douai
Armand Soldera, Université de Sherbrooke
Johan Wouters, UNamur

Secrétariat

Violaine SIZAIRE
ULB
avenue Franklin Roosevelt 50, CP 160/07 1050 Bruxelles
Tel : +32 2 650 52 08 Fax : +32 2 650 51 84 - email : src@ulb.ac.be
Fortis : BE60 2100 4208 0470

Comité directeur

Conseil de gestion

Président	B. Champagne, UNamur	benoit.champagne@unamur.be
Vice-président	L. Provins, UCB	laurent.provins@ucb.com
Président sortant	T. Randoux, Certech	Thierry.Randoux@certech.be
Secrétaire générale	C. Buess-Herman, ULB	cbuess@ulb.ac.be
Trésorier	P. Laurent, ULB	pl Laurent@ulb.ac.be
Délégué relations extérieures	P. Baekelmans, Solvay	paul.baekelmans@solvay.com
Délégué communication	A. Colas, Dow Corning	colas.andre@outlook.com

Divisions

Chimie Médicinale	L. Provins, UCB	laurent.provins@ucb.com
Jeunes Chimistes	S. van den Wildenberg, ULg	svdwildenberg@ulg.ac.be
Histoire et Enseignement de la Chimie	B. Van Tiggelen	vantiggelen@memosciences.be
Délégué Essenscia Wallonie	C. Moucheron, ULB	cmouche@ulb.ac.be
	T. Randoux, Certech	Thierry.Randoux@certech.be

Sections locales

Bruxelles	A. De Wit, ULB	adewit@ulb.ac.be
Louvain-la-Neuve	R. Robiette, UCL	raphael.robiette@uclouvain.be
Mons	P. Gerbaux, UMONS	Pascal.GERBAUX@umons.ac.be
Liège	A. S. Duwez, ULg	asduwez@ulg.ac.be
Namur	B. Champagne, UNamur	benoit.champagne@unamur.be

Membres protecteurs de la SRC

ALLNEX
CERTECH
DOW CORNING
EXXONMOBIL CHEMICAL
ESSENSCIA
LHOIST
SOLVAY
TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY
UCB

Parution : trimestrielle

Avec le soutien du Fonds National de la Recherche Scientifique.
Les articles paraissant dans Chimie nouvelle sont repris
dans CHEMICAL ABSTRACTS

Editeur responsable : Claudine Buess-Herman,
ULB, CP 160/07,
avenue Roosevelt 50, 1050 Bruxelles

Les articles sont soumis à un processus de reviewing.
Les annonces publicitaires sont établies sous la responsabilité des firmes.

« CHIMIE NOUVELLE » est un titre déposé

ISBN 0771-730X

Yoanna ALEXIOU

Université libre de Bruxelles, Mondes modernes
et contemporains - 50, Avenue Franklin Roosevelt CP 133/01 -
1050 Bruxelles
yoanna.alexio@ulb.ac.be

The Limits of Participation: Lucia de Brouckère, a Female Professor at the Solvay Conferences on Chemistry

Abstract

Lucia de Brouckère (1904–1982) was a Belgian chemist. As chairman and vicechairman of the Faculty of Sciences between 1959 and 1963, she promoted a new curriculum, and helped to rebuild the Chemistry Department of the Université libre de Bruxelles (ULB) after 1968. She distinguished herself at a time when women were still fighting for their rights and a better place in society. She was not only the first woman to become a professor at the Faculty of Sciences of the ULB, but also the first Belgian woman to participate in Solvay conferences on chemistry. She attended each of them from October 1928 (the third one) until her retirement in 1974. Despite her knowledge of chemistry and her position in scientific institutions, for example as headmaster of the Belgian Chemical Society in 1960, she never participated as a speaker to Solvay conferences. At a time when only very few women could access a higher education, and even less entered an academic career in Belgium, Lucia de Brouckère's profile strikes as exceptional. Her systematic attendance as a passive actor at the Solvay conferences provides a unique case study of what it meant to be a female scientist in a prestigious manonly environment.

Keywords

Women in science, female chemist, Solvay Conferences on chemistry, history.



Figure 1. Lucia de Brouckère taught 'Methodology of Chemistry' at ULB, 1939. (Archives ULB)

1. Introduction

Lucia de Brouckère was born in 1904. Daughter of the socialist politician Louis de Brouckère, she followed his path and became an influential citizen of the Belgian society.

Until World War II, female students were a minority group in Belgian universities, and we may even assert they were more of an underrepresented group. Obviously, and as most women of that time, Lucia de Brouckère was not destined to attend university. During the twenties, if a woman persisted to attend university, she had to study philosophy, physiology or law, and she was to be supported financially by her father or family. Ninety-five years ago, a woman who attended university was not given the opportunity to have a job, to work in her field, after her

studies. Most of the time, she would attend university for the sole purpose of instructing herself and to become a ‘pleasant partner’ to her husband [1]. However, Lucia de Brouckère did not study philosophy or law even though she had considered those options. She chose to study hard science, chemistry.

2. An inspiration source: Daisy Verhoogen

To understand Lucia de Brouckère’s choice, we first must introduce another woman who was a source of inspiration for her: Daisy Verhoogen.



Figure 2. Lucia de Brouckère when she was a student. (Archives ULB)

Evidence shows she was an inspiration for Lucia de Brouckère, who chose analytical chemistry after attending her classes. Daisy Verhoogen attended university and majored in chemistry thanks to her father and her uncle who were both physician and professor of medicine at the *Université libre de Bruxelles*. After her studies, she became Georges Chavanne’s assistant, a chemistry professor who was well known in Brussels. Female scientists surrounded this professor: Hortense van Risseghem, Alice

Lacourt and later Lucia de Brouckère who became his assistant in 1923. Georges Chavanne seems to have been an influential figure in these women’s career at the university and at the Solvay International Institute of Chemistry which we will discuss further on [2].

An assistant position was an unstable and insecure, not well-paid job. Daisy Verhoogen took this job and after six years of full-time employment, and four years of part-time employment following her marriage, she finally became first assistant. Traditionally, assistants became first assistants after four years of full-time job, but Daisy Verhoogen, being a woman, had to undergo ten years of proving her ability to teach chemistry before obtaining this promotion. In the career path, first assistant, researchers had to pass a final examination if they wished to become full-time professors and receive a diploma which allowed teaching excathedra courses. Daisy Verhoogen failed to pass this exam but Lucia de Brouckère was to succeed in this examination, as we will discuss later. As first assistant, the higher permanent position within the university ever reached by a female scientist until the 1930s, Daisy taught practical application of chemistry and other courses, which Lucia de Brouckère attended. We may assume she chose to study crystallography and mineral chemistry after attending these lectures by Daisy Verhoogen [3].

3. Back to the Story of Lucia de Brouckère

Lucia de Brouckère wrote her PhD dissertation entitled “*Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines*” (On the adsorption of electrolytes by crystalline surfaces) during her assistantship under the supervision of Jean Timmermans for physical chemistry, and Alexandre Pinkus for analytical chemistry. Both these professors were Chavanne’s colleagues and former assistants. Chavanne appointed both to the International Solvay Institute of Chemistry as auditor and secretary. Since 1928, Lucia de Brouckère was also invited to these Solvay conferences.

She was the first Belgian woman to receive the Jean Stas prize from the Royal Academy of Belgium, a prestigious prize awarded to researchers in Science. Lucia de Brouckère considered that a scientist had to be not only a researcher but also a person interested in society, politics, economy, and culture. For Lucia de Brouckère, the requirement of a researcher was also a commitment to society, with a critical and open mind. In her point of view, a chemist could not be a good scientist if his or her interest was only grounded in chemistry. He or she had to understand and have a reflection about the world. She had many reflections about the ethics of Science and the position of a researcher, scientist or professor within society [4].

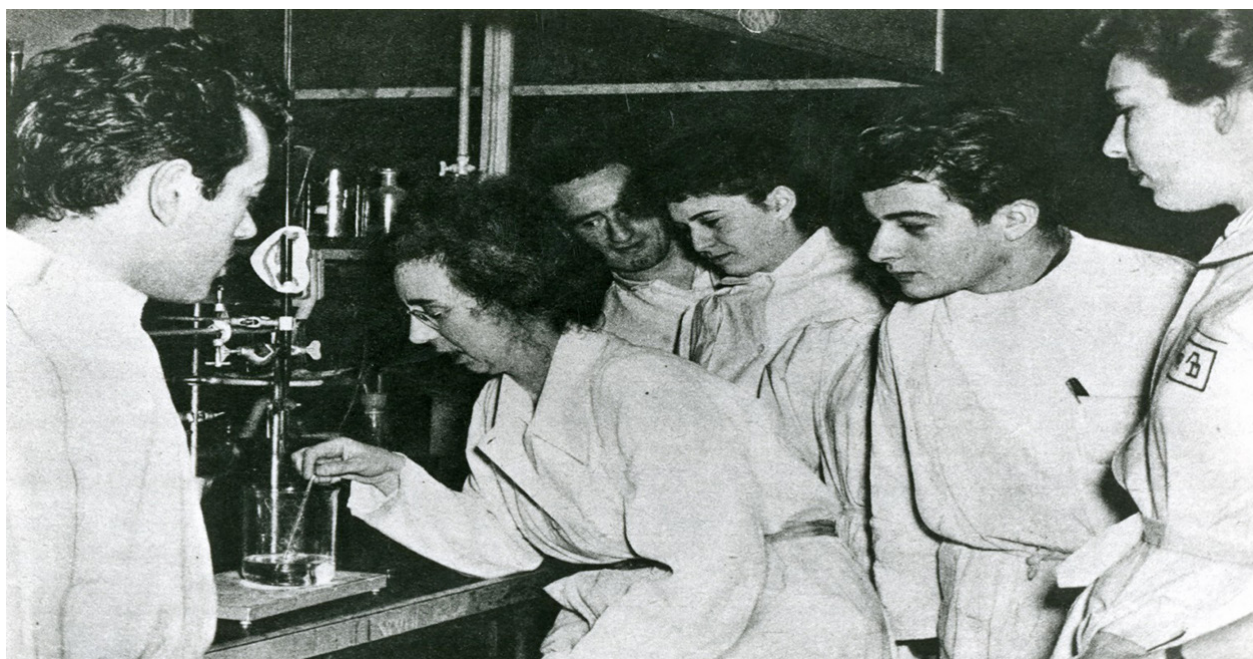
However, she was also a highly qualified chemist. Her interests were focused on the methods and scientific rigour in chemistry research. At that time, scientists did not publish as many articles as what we see today, but she nonetheless wrote nineteen articles between 1927 and 1934 [5]! It was a huge production if we consider her other activities and implications in society and university life [6]. We can identify four reasons to explain this incredible production in comparison with her colleagues. First, her passion. Then, her woman's status. As a member of the so-called 'weak gender', she had to prove her value and enforce her position as a female researcher. A third reason may be found in her family name and ascendancy. She had to demonstrate that she was a good chemist, beyond her name and status as

the daughter of a well-known socialist politician. The last reason may be her male colleagues' and supervisors' support, amongst which Georges Chavanne and Jean Timmermans. We can assume that the support of these well-known and respected professors and Belgian chemists had an influence on the rest of her career.

4. Academic Carrier

She studied at the *Université libre de Bruxelles* (ULB) but was first appointed teaching fellow at Ghent University in 1930. With that designation, she became the first female professor in a Faculty of Sciences in Belgium. Between 1937 and 1940, she became a teaching fellow at the *Université libre de Bruxelles*. She did not immediately teach theoretical chemistry to the students in the Chemistry Department, but rather taught chemistry to students in the Mathematics Department. The theme of her lecture addressed to the chemistry students was the methodology of chemistry. She was also allowed to be a course supervisor. She was therefore in charge of teaching methodological aspects of the chemistry knowledge, but not of teaching theoretical chemistry. Lectures about chemistry, master thesis supervisor, chemistry taught to chemistry students were then the privileges of male professors. Lucia de Brouckère found herself in charge of tasks usually carried out by assistants or first assistants, and not the tasks of a teaching fellow.

Figure 3. Lucia de Brouckère with some of her students (unidentified) at the ULB Chemistry Laboratory, 1954 (Archives ULB)



World War II began and Lucia de Brouckère went into exile in England. When she returned to Brussels, she finally accessed to the position of chemistry lecturer to students in chemistry. May we see there a change in the social and professional position of women after World War II, or was it 'only' a temporary substitution because of the lack of men after the war? Anyhow, because she was a woman, 'she had to promise she would resign in two weeks if there ever were some authority problems with an audience of several hundreds of students!' [7].

Following 1945, Lucia de Brouckère taught general chemistry to first-year students. In 1951, she started teaching a lecture to students in their last year, and thus reached another level in her

career. Indeed, lectures and practical lessons given to last year students were usually occupied by experienced professors, needless to say, old men. Finally, between 1959 and 1963 she reached the highest position in a faculty department: vice-head and head of the Chemistry Department. Lucia de Brouckère was the first Belgian woman to teach as professor in a Faculty of Sciences but also the first woman to head it. She carried on teaching until her retirement in 1974 [8].

5. Teaching Style

Lucia de Brouckère applied a different pedagogy in comparison with her contemporary male colleagues. She is considered an avant-garde



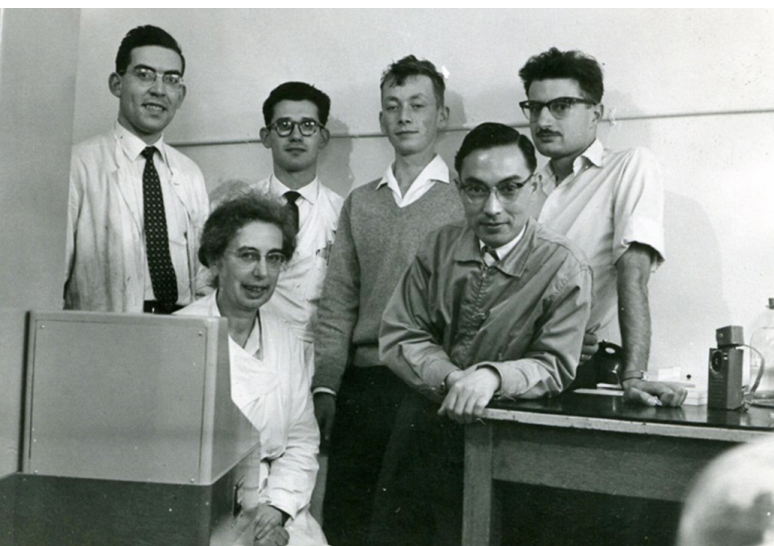
Figure 4. Lucia's first participation in the Solvay Council on Chemistry, 1928. (Third Solvay Council on Chemistry, Archives ULB, 011Z Fonds IIPCS.)

professor, a pioneer of ‘participative pedagogy’. In May 1968, when students rose against the university’s archaic structure, she presided over the general assembly to discuss the reform of the teachings and of *Université libre de Bruxelles*’ organisation itself.

She highlighted what we would call today “methods and proficiency”. She wished to develop reasoning and deduction at a time when lectures were exclusively theoretical with no discussion between professor and student. Until 1968, most of the lessons were ex cathedra lectures taught by professors. Students had to memorize the theory without experiencing by themselves and practicing with laboratory experiments [9].

6. A woman in the Solvay Conferences on Chemistry

Lucia de Brouckère was the first woman to be a chemist professor at the *Université libre de Bruxelles* and the first woman to attend a Solvay Conference on chemistry. These conferences were held in Brussels every three years from 1922 and brought together the most influent specialists in their field. Internationally, the Solvay Conferences on physics are better known, but the same model was used for the Solvay Conferences on chemistry. Most of the specialists gathered during these conferences were Nobel Prize winners.



These meetings were organised by an Administrative Commission and a Scientific Commission within a structure called *Institut International de Chimie Solvay* (Solvay International Institute on Chemistry). The Administrative Commission was composed of Belgian scientists. The Scientific Commission, on the other hand, was composed of internationally renowned scientists.

Georges Chavanne and Jean Timmermans, both of whom supported the career of Lucia de Brouckère, designated her to participate in this prestigious conference as a Belgian representative. She attended the conferences from 1928 (year during which she obtained her doctoral degree) until 1974 when she retired. She has never been invited as a speaker during these conferences although some sessions dealt with mineral chemistry or crystallography, which were her fields of expertise in research. She attended these gatherings as an auditor just once but was one of the four scientific secretaries during the other sessions. She was recognised more as an educated secretary than as a chemist and was chosen for this position because of her knowledge in the fields discussed during the conferences. Since the 1950s, she had a good working relationship with Ilya Prigogine who became secretary of both administrative commissions of the Institutes in 1959 before becoming director of the Solvay Institutes after their reorganisation into a non-profit organization in 1970. (The Solvay Institute of Physics and Solvay Institute of Chemistry have officially merged together in 1963) [10]. In 1965, she entered the Administrative Committee of the Solvay Institute of Chemistry. In 1970, she joined the newly created General Assembly of the Solvay Institutes until her resignation in 1982. By then, she was fully recognised as a professor and chemist by her peers [11].

Figure 5. Lucia de Brouckère surrounded by five of her final year students (unidentified), 11 April 1964. (Archives ULB.)



Figure 5b. Lucia de Brouckère with King Baudouin during the 12th Solvay Council on Chemistry, 5–10 November 1962.

7. To conclude...

Lucia de Brouckère was an inspiration for her time but also for the next generations of female students and scientists to come. She trained many male and female students in chemistry during her career and engaged herself in many societal issues: freedom of speech, equality of rights... She thought that anyone could access education, regardless of his or her gender or social status and fought for the democratisation of higher education. She wrote an amount of papers on chemistry in comparison with her male fellows. Her teaching methods were used, time and again, long after her retirement.

Despite her status as a woman, she had a successful career and opened a door for other women to become professor or scientist and allowed a new generation of women to envision entering a scientific career. Fifty years after the so-called liberalisation and democratisation of teaching, equality between women and men in scientific careers and other fields, is not attained, and we are still far from it today. For example, there are only 11% of women at the last stage of an academic career—professor!—in Belgium, and only 19% of female professors in Europe [12]. The case study of Lucia de Brouckère is instructive for the history of a minority of women working in science, a field still ruled by a strong male majority.



Figure 6. Lucia de Brouckère near the end of her career, n.d. (Archives ULB)

References

- [1] PFEFFERKORN, Roland, “L’entrée des femmes dans les universités européennes : France, Suisse et Allemagne”, *Raison présente*, vol.1, N201, 2017, p.120 [En ligne]. <<https://www-cairn-info.ezproxy.ulb.ac.be/revue-raison-presente-2017-1-page-117.htm> (Consulté le 16 juillet 2019); DESPY-MEYER, Andrée, *Les femmes et l’enseignement supérieur*, Bruxelles, ULB, Service des archives, 1980, p.12 et 35.
- [2] Belgian Science and Technology Online Resources, “Lucia de Brouckère”, Bestor, [En ligne]. <<http://bestor.be>>
- [3] Belgian Science and Technology Online Resources, “Daisy Verhooghe (Bogaert)”, Bestor [En ligne]. <<http://bestor.be>>
- [4] VAN TIGGELEN, Brigitte, “Lucia De Brouckère (1904-1982)”, in APOTHEKER, Jan and SIMON SARKA, Livia, *European Women in Chemistry*, Weinheim, 2011, p.160.
- [5] Papers written as sole author
- , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines. Influence du signe de la charge électrique de l’absorbant, *Comptes rendus hebdomadaires des séances de l’Académie des sciences*, N198, 1934, pp.1-3.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines, *Annales de chimie*, n19, 1933-02, pp.79-204.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (IV) : Influence de la température, *Journal de chimie physique*, Vol.29, N3, 1932-03-25, pp.108-115.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (V) : Adsorption du solvant, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N41, 1932, pp., 412-419.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (IV), *Bulletin de la Classe des sciences. Académie royale de Belgique*, Vol.17, N10, 1931-10, pp.1249-1261.
 - , Influence de la solubilité de l’adsorbé sur l’adsorption des électrolytes, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N40, 1931, pp.737-740.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (du 29 juin au 2 juillet 1930 : Bruxelles), *Comptes rendus du Congrès national des sciences*, Georges Thone, Liège, 1931, pp. 1-6.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (III), *Journal de chimie physique*, Vol.37, N10, 1930-12-25, pp.543-565.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (III), *Bulletin de la Classe des sciences. Académie royale de Belgique*, Vol.16, N11, 1930-11, pp.1263-1274.
 - , Sur l’adsorption de l’iode par le sulfate de baryum, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N39, 1930, pp.174-178.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (II), *Journal de chimie physique*, Vol.26, N5, 1929-05-25, pp.250-275.
 - , Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (II), *Bulletin de la Classe des sciences. Académie royale de Belgique*, Vol.15, N3, 1929-03, pp.170-182.
 - , Sur l’adsorption du chlorure ferrique par le sulfate de baryum cristallisé, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N38, 1929, pp.409-421.
 - , Sur une cause d’erreur affectant les mesures conductométriques, *Journal de chimie physique*, Vol.25, n4, 1928-04-25, pp.294-299.
 - , Sur l’adsorption du chlorure ferrique par le sulfate de baryum cristallisé, *Bulletin de la Classe des sciences. Académie royale de Belgique*, Vol.13, N12, 1928, pp.827-836.
 - , Sur le dosage potentiométrique de électrolytes, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N37, 1928, pp.103-110.
- Three papers written in jointly
- Avec GILLET Alfred, Sur le dosage colorimétrique du fer par le procédé au sulfocyanate, *Bulletin de la Société chimique de Belgique*, N42, 1933, pp.281-293.
 - Avec PINKUS Alexandre, Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (I), *Journal de chimie physique*, Vol.25, N9, 1928-11-25, pp.605-640.
 - Avec PINKUS Alexandre, Sur l’adsorption des électrolytes par les surfaces cristallines (I), *Bulletin de la Classe des sciences. Académie royale de Belgique*, Vol.13, N7, 1927-07, pp.1-26.
- The complete listing of Lucia de Brouckère publications (forty-nine papers) is available here: <https://difusion.ulb.ac.be/>
- [6] NASIELSKI, Jacques, “Lucia de Brouckère”, *Nouvelle Biographie nationale, Académie Royale de Belgique*, Bruxelles, Vol.9, 2007, p.112.
- [7] VAN TIGGELEN, Brigitte, *op cit.*, p.160.
- [8] NASIELSKI, Jacques, *op cit.*, p.113.
- [9] VAN TIGGELEN, Brigitte, *op cit.*, p.160.
- [10] Archives de l’ULB, 011Z/003 Fonds IIPCS, A.II.1.30 Procès-verbal de la réunion des commissions administratives des Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, 15 janvier 1959, pp.1-2; A.II.12. Projet des statuts de l’ASBL “Instituts internationaux de physique et de chimie Solvay”, 7 juillet 1970, p.20; A.II.2.13. Lettre de H. Lévy Morelle à Ilya Prigogine, 12 octobre 1970.
- [11] Archives de l’ULB, 011Z/003, A.IV.2.1.222 Fonds IIPCS, Procès-verbal de la réunion de l’assemblée générale des Instituts Internationaux de Physique et de Chimie Solvay, fondés par E. Solvay, qui s’est tenue le 30 juin 1982, p.4.
- [12] GENIUF (MEULDERS, Danièle, O’DORCHAI, Sîle, SIMEU, Natalie), *ALMA MATER, HOMO SAPIENS II, “Les inégalités entre femmes et hommes dans les universités francophones de Belgique”*, Éditions du DULBEA, Bruxelles, 1^{ère} éd., Publication publiée, 2012, p. 15.

Bernard JOLY

UMR 8163 « Savoirs, textes, langage » (CNRS,
Université de Lille)

Nicolas Lémery, entre mécanisme et alchimie

« Nicolas Lémery, l'un des anciens membres de cette compagnie, et père de celui dont nous avons à parler, fut un de ces hommes rares que les préjugés de leur siècle n'ont pu séduire, qui portent la lumière dans tout ce qui devient l'objet de leurs recherches, le Descartes de la chimie. Il tira cette science des ténèbres mystérieuses où elle demeurait ensevelie depuis tant de siècles, il l'affranchit de cette superstition cabalistique qui en faisait les prétendus fondements et qui en cachait les véritables, et il la soumit le premier aux principes clairs et certains de la Mécanique. »

Cette superbe déclaration fut prononcée par Jean-Jacques Dortous de Mairan, secrétaire perpétuel de l'Académie royale des sciences, dans l'éloge de Louis Lémery, fils de Nicolas, qu'il prononça à sa mort en 1743 et qui fut publiée dans les *Mémoires* de l'Académie en 1747, soit trente-deux ans après la mort de Nicolas Lémery [1]. On pourrait être surpris par le caractère tardif de cet éloge, prononcé à l'occasion du décès du fils, à nos yeux bien moins célèbre que son père. Après tout Fontenelle, le prédécesseur de Dortous de Mairan, avait déjà adressé à Nicolas Lémery des louanges sans équivoque lors de l'éloge qu'il prononça à sa mort en 1715. Après avoir rappelé que la chimie s'était enveloppée jusqu'alors de beaucoup d'obscurité, Fontenelle déclarait :

« Monsieur Lémery fut le premier qui dissipa les ténèbres naturelles ou affectées de la chimie, qui la réduisit à des idées plus nettes et plus simples, qui abolit la barbarie inutile de son langage, qui ne promet de sa part que ce qu'elle pouvait et ce qu'il la connaissait capable d'exécuter; et de là vint le grand succès. Il n'y a pas seulement de la droiture d'esprit, il y a une sorte de grandeur d'âme à dépouiller ainsi d'une fausse dignité la science qu'on professe. [2] »

Ni Dortous de Mairan ni Fontenelle ne le disent ici explicitement, mais ces ténèbres et cette obscurité de langage qui caractérisaient la chimie jusqu'au XVII^e siècle, c'était bien sûr, à leurs yeux, celles de l'alchimie, dont les chimistes de son époque n'auraient pas encore su se détacher. Lémery, en effet, dès la quatrième édition de son *Cours de Chymie* en 1681, se livra, dans le chapitre consacré à l'or, à une violente attaque contre ceux qu'il appelait les « alchymistes », désignant par ce terme ceux des chimistes qui réduisaient leurs travaux à la recherche de la fabrication de l'or et d'un remède universel appelé or potable. La chimie, selon lui, s'était dévoyée en concentrant ses recherches sur des objets chimériques. Il faut d'ailleurs noter que Nicolas Lémery fut l'un des premiers à opposer ainsi la chimie à l'alchimie, alors que tous les auteurs de son temps, qui savaient bien que le mot alchimie n'était que le vieux terme grec *Kémia* précédé de l'article arabe *al*, considéraient les

deux mots comme des synonymes ; d'ailleurs, Lémery le reconnaît lui-même dès la seconde page de son ouvrage : « *Alchymie* ne signifie autre chose que la Chymie ». Nous devons donc admettre que, jusqu'à la fin du XVII^e siècle, la chimie, c'était l'alchimie [3]. La transmutation des métaux, quoique considérée comme très difficile, n'était pas considérée comme impossible par des hommes pour qui les métaux étaient des composés. Elle était d'ailleurs loin de constituer le seul objectif d'une alchimie dont les activités couvraient toutes les opérations concernant la manipulation des corps mixtes. Et c'est à ce titre qu'elle intéressait de nombreuses professions, comme les teinturiers, les orfèvres ou les apothicaires.

Nous reviendrons bientôt sur ce point, en nous demandant dans quelle mesure Nicolas Lémery s'était véritablement affranchi de tout lien avec l'alchimie. Mais il nous faut tout d'abord nous arrêter sur le passage le plus étonnant de l'éloge de Dortous de Mairan, qui le distingue d'ailleurs de celui de Fontenelle : Lémery aurait été le « Descartes de la chimie ». Que peut bien signifier une telle expression ?

Il faut d'abord se souvenir que les savants français, et en particulier les Académiciens, avaient été fort « chagrinés » (le mot est de Fontenelle) par les développements de la science newtonienne, la doctrine de l'attraction à distance leur semblant renouer avec de vieilles notions médiévales qui relevaient davantage de la magie que de la science. A la science anglaise inspirée par Newton, les savants français opposaient donc la physique cartésienne, aussi appelée mécanisme, selon laquelle tous les mouvements dans la nature se font par contact et entrechoquement. Voltaire a présenté cette opposition entre science anglaise et science française de manière ironique dans ses *Lettres philosophiques* de 1734 :

« *Chez vos cartésiens tout se fait par une impulsion qu'on ne comprend guère ; chez M. Newton, c'est par une attraction dont on ne connaît pas mieux la cause. A Paris, vous vous figurez la Terre faite comme un melon ; à Londres elle est aplatie des deux côtés. La lumière, pour un cartésien, existe dans*

l'air ; pour un newtonien, elle vient du Soleil en six minutes et demie. Votre chimie fait toutes ses opérations avec des acides, des alcalis et de la matière subtile ; l'attraction domine jusque dans la chimie anglaise. [4] »

« Chimie anglaise » qui avait d'ailleurs des représentants jusqu'au sein de l'Académie royale des sciences, puisque Etienne-François Geoffroy avait présenté en 1718 sa célèbre « Table des différents rapports entre les différentes substances », qui s'imposerait bientôt à toute la chimie du XVIII^e siècle sous le nom de tables des affinités ; on y verrait alors une magnifique illustration de l'attraction à distance entre les particules chimiques [5]. Sous les yeux dépités des physiciens cartésiens, la cause newtonienne progresse en France à la fin des années 1730, avec les travaux de Maupertuis et son expédition en Laponie pour déterminer la forme exacte de la Terre (effectivement aplatie aux pôles comme le disait Voltaire), puis avec la publication en 1738 des *Eléments de la philosophie de Newton* de Voltaire, qui ne se contente pas, à cette époque, d'être « l'un des plus grands poètes » de son temps. On comprend donc qu'il ait fallu rappeler le caractère essentiellement cartésien de la chimie de Lémery, à un moment où la physique cartésienne commençait à vaciller sur ses bases.

Mais demeure la question : en quoi la chimie de Lémery était-elle vraiment cartésienne ? Pourrait-on même aller jusqu'à penser, comme semble le suggérer Dortous de Mairan, que Lémery aurait ajouté au cartésianisme une chimie qui lui faisait défaut ?

Pour répondre à ces questions, il nous faut commencer par examiner rapidement le *Cours de chymie* de Lémery, dont la première édition date de 1675. Une première surprise nous attend : la structure de l'ouvrage n'a rien de novatrice, puisqu'elle reprend celle des nombreux cours de chimie qui avaient été publiés en France au XVII^e siècle, depuis *Les éléments de chymie* de Jean Beguin en 1615 jusqu'aux *Traité de la chymie* de Nicaise Le Febvre en 1660 et de Christophle Glaser en 1663, en passant par le *Cours de chimie* d'Etienne de Clave en 1646 [6]. Le succès de ces publications est alors renforcé par les enseignements oraux

de leurs auteurs, qui donnent des cours d'abord privés, puis publics avec la création d'un poste de démonstrateur de chimie au Jardin royal des plantes (devenu par la suite le Museum d'histoire naturelle) à la fin des années 1640 ; c'est ainsi que le premier cours public de chimie fut donné dans cette institution royale le 23 juillet 1648 par William Davisson, médecin d'origine écossaise et alchimiste bien connu.

Lémery s'inscrit donc dans une tradition solidement établie, qui vise à former des apothicaires en leur proposant une doctrine chimique et des recettes pharmacologiques qui échappent à l'emprise stérilisante et archaïque des facultés de médecine encore dominées à l'époque par la doctrine antique de Galien. Il s'agit de permettre à un nouveau public de s'initier aux enseignements d'une chimie qui passe à l'époque pour « moderne », directement inspirée par l'alchimie de Paracelse et de ses disciples. Cela peut aujourd'hui nous étonner, mais ce sont alors les alchimistes qui passent pour des modernes, en proposant une doctrine qui s'oppose aux enseignements traditionnels des universités et des Écoles de médecine. Les cours commencent habituellement par une présentation des bases de la doctrine, avec les propriétés des trois principes chimiques que sont le Mercure ou Esprit, le Soufre et le Sel, auxquels on ajoutera bientôt les deux principes passifs que sont l'Eau et la Terre. Puis, après un rappel de l'usage des principaux appareils, au rang desquels figure principalement l'alambic, le cours se déploie en trois grandes parties, consacrées aux minéraux, aux végétaux et aux animaux : on analyse alors les propriétés des diverses substances de chacun des trois règnes en vue de leur utilisation dans des préparations pharmaceutiques.

Lémery suit fidèlement ce plan, et reprend à ses prédécesseurs bon nombre d'observations et de préparations. Il introduit cependant au fur et à mesure, et avec beaucoup de précautions, des remarques qui l'amènent à prendre des distances avec la tradition alchimique dans laquelle il s'inscrit, quoi qu'il en dise. Ainsi, après avoir rappelé la doctrine des cinq principes, il précise :

« Le nom de Principe en chymie ne doit pas

être pris dans une signification tout à fait exacte ; car les substances qu'on appelle ainsi ne sont principes qu'à notre égard, et qu'en tant que nous ne pouvons point aller plus avant dans la division des corps ; mais on comprend bien que ces principes sont encore divisibles en une infinité de parties qui pourraient à plus juste titre être appelées Principes [7]. »

Ici encore, de tels doutes sur l'existence des principes n'ont rien d'original, puisqu'ils avaient déjà été émis par Etienne de Clave, et plus récemment en Angleterre par Robert Boyle, que Lémery évoque d'ailleurs en évoquant les « Pyrrhoniens ou gens qui font profession de douter de tout », allusion limpide au *Sceptical chemist* paru en 1661. Chez de Clave comme chez Boyle apparaît l'idée d'un soubassement corpusculaire de la structure de la matière. Mais finalement, Lémery ne doute pas de l'existence des principes, qui confèrent aux corps leurs principales propriétés chimiques, en ajoutant cependant une précision qui va marquer l'originalité de son entreprise et sembler le rattacher au courant de pensée cartésien. Il affirme en effet à propos de « ces substances qu'on appelle principes » :

« Ce n'est qu'à raison de leurs figures qu'ils peuvent être dits Sels, Soufres et Esprits. Si vous mêlez par exemple un esprit acide avec le sel de tartre [carbonate de potassium], ou avec quelque autre alkali, les pointes de l'Acide s'embarrassent de telle sorte dans les pores du sel, que si par la distillation vous voulez séparer l'esprit acide comme il était auparavant, vous n'y parviendrez jamais, il aura perdu presque toute sa force, parce que ses pointes étant brisées dans l'effort qu'elles auront fait, n'auront pu conserver la figure aussi pénétrante qu'elles avaient [8]. »

Désormais, Lémery s'en tient à un principe méthodologique simple, qui va l'amener à renouveler les interprétations des diverses opérations chimiques que l'on peut observer : « on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose [...], écrit-il, qu'en admettant aux parties qui le

composent des figures qui répondent à tous les effets qu'il produit. » Toute la chimie pourra ainsi se ramener à une sorte de « combat » entre les acides, composés de parties pointues « plus ou moins aigües », « différentes en longueur et en grosseur », selon leurs différentes sortes, et les alkalis qui sont faits d'une « matière composée de parties raides et cassantes, dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement [9]. » Même s'il conserve souvent le vocabulaire traditionnel, il faut comprendre que, pour Lémery, ce que la tradition alchimique appelait Mercure ou Esprit n'est autre que l'Acide, toujours confrontés aux alkalis. Finalement, deux nouveaux principes régissent toute la chimie.

Lémery ne s'est donc pas complètement débarrassé de l'esprit de la doctrine alchimique : pour lui en effet les propriétés chimiques des corps sont déterminées par les caractéristiques des principes, acides ou alcalins, qu'ils possèdent. Mais il est vrai qu'il y a bien dans sa démarche quelque chose de cartésien, dans la mesure où les mouvements de la nature sont expliqués par la figure et la dimension des différentes parties, conformément à ce qu'enseignait Descartes dans la seconde partie de ses *Principes de la philosophie*. C'est cependant un cartésianisme réduit à bien peu de choses, dans la mesure où Descartes inscrivait sa démarche dans une vaste démonstration physique et métaphysique qui semble totalement ignorée de Lémery. Bien plus, dans la quatrième partie des *Principes de la philosophie*, qui est la plus longue de l'ouvrage, Descartes, trente ans avant Lémery, développait sa propre interprétation des principes de la chimie, qu'il réduisait aux lois de la mécanique [10]. Car pour Descartes, il ne pouvait y avoir d'autres principes que ceux de sa philosophie. Ce qui forme l'originalité de ce vaste travail, qui semble avoir été ignoré aussi bien des contemporains de Descartes que de la plupart de ses commentateurs actuels, c'est qu'il proposait, non seulement une explication mécanique des opérations de la chimie, telles la fermentation ou la distillation, mais aussi une théorie de la formation des métaux et des autres minéraux dans les couches souterraines de la Terre. En imaginant les formes diverses que peuvent prendre les corpuscules matériels, en boules, en

bâtonnets aux bouts pointus ou arrondis, en forme de petites branches, ou autres, puis en faisant agir ces différents corpuscules les uns sur les autres, Descartes pouvait rendre compte à la fois de la genèse et des propriétés des différents corps qu'il classait, par commodité, sous les rubriques traditionnelles des alchimistes auxquelles il déniait cependant toute valeur de principe. Ainsi écrivait-il à l'article 63 de la quatrième partie des *Principes* :

« Et j'ai ici expliqué trois sortes de corps qui me semblent avoir beaucoup de rapport avec ceux que les Chymistes ont coutume de prendre pour les trois principes, et qu'ils nomment le sel, le soufre et le mercure. Car on peut prendre ces sucs corrosifs pour leur sel, ces petites branches qui composent une matière huileuse pour leur soufre et le vif argent pour leur mercure. »

Mais ce sont là des « sortes de corps », des catégories sous lesquelles on range les différentes substances minérales ou chimiques, et non pas des principes. La notion même de principe chimique est un non-sens pour Descartes, pour qui les seuls principes des choses matérielles sont l'étendue, la figure et le mouvement. Nulle part on ne trouve dans son œuvre une quelconque allusion à ce combat de l'Acide et de l'Alkali qui deviendra chez Lémery la clé de la plupart des opérations chimiques. Ainsi cette nouvelle doctrine des deux principes acides et alcalins, qui fait à nos yeux la modernité de Lémery et qui lui donna la réputation d'être cartésien ne devait rien à l'œuvre de Descartes dont elle est totalement absente. Nous devons donc reprendre nos investigations pour découvrir l'origine d'une telle doctrine.

Très curieusement, mais cela ne doit plus nous surprendre, c'est encore vers les travaux d'un alchimiste que nous devons nous tourner, en l'occurrence le médecin flamand Jean-Baptiste Van Helmont (1579-1644), dont l'œuvre fut publiée par son fils quatre ans après sa mort, sous le titre de *Ortus medicinae* (Aurore de la médecine). Il s'agit en fait d'un recueil d'opuscules aux thèmes très divers, dont plusieurs proposent une explication chimique du fonctionnement du corps humain. C'est ainsi qu'il explique le fonctionnement de

l'estomac en mettant en évidence le rôle des acides et des alcalis dans les processus de fermentation qui caractérisent les diverses étapes de la digestion. Van Helmont reprenait ainsi une idée de Paracelse, qui avait développé dans le *Paragranum* (1530) la similitude entre les opérations chimiques et l'activité de l'estomac. La théorie fut reprise par Franciscus De Le Boë (Dubois), plus connu sous le nom de Sylvius (1614-1672), qui était professeur de médecine à l'université de Leyde, où il fonda le premier laboratoire de chimie des Pays-Bas. Il considérait que le fluide pancréatique était acide, tandis que la bile était alcaline. Mais pour lui, comme pour Van Helmont, la dualité Acide/Alcali était limitée aux processus physiologiques. Au contraire, à la même époque, Otto Tachenius (1610-1680), dans son *Hippocrates Chemicus* de 1666, fit de l'Acide et de l'Alcali les deux principes régissant tous les processus chimiques, et même bon nombre de processus mécaniques, comme le mouvement ou la production de la chaleur, en s'appuyant sur l'idée selon laquelle « la nature est en chaque chose semblable à elle-même ». Soucieux de s'inscrire dans la tradition médicale, il affirmait que la distinction entre les acides et les alcalis venait d'Hippocrate lui-même. La dualité Acide/Alcali venait ainsi remplacer la trilogie paracelsienne Mercure/Soufre/Sel. Bien que Sylvius ait été proche de Descartes, qu'il avait sans doute rencontré à Leyde, il n'a pas proposé d'interprétation mécaniste des interactions entre l'acide et l'alcali, pas davantage que ne le fit Tachenius. Il semble que ce soit un jeune médecin de Caen, François André, ou de Saint-André, qui ait le premier énoncé la théorie des pointes des acides et des pores des alcalis, dans un ouvrage qui serait paru en 1672, ou plutôt en 1677 (je reviendrai bientôt sur cette question de date), sous le titre *Entretiens sur l'Acide et l'Alkali où sont examinées les objections de Mr Boyle contre ces principes*.

Il s'agit d'un dialogue entre deux personnages, Pirophile, amateur des feux de la chimie, et Eubule, qui lui procure ses bons conseils en lui dévoilant la nouvelle doctrine. Nous ne savons pas grand-chose de cet auteur, dont ces entretiens seraient, d'après ce qu'il dit dans sa préface, son premier ouvrage.

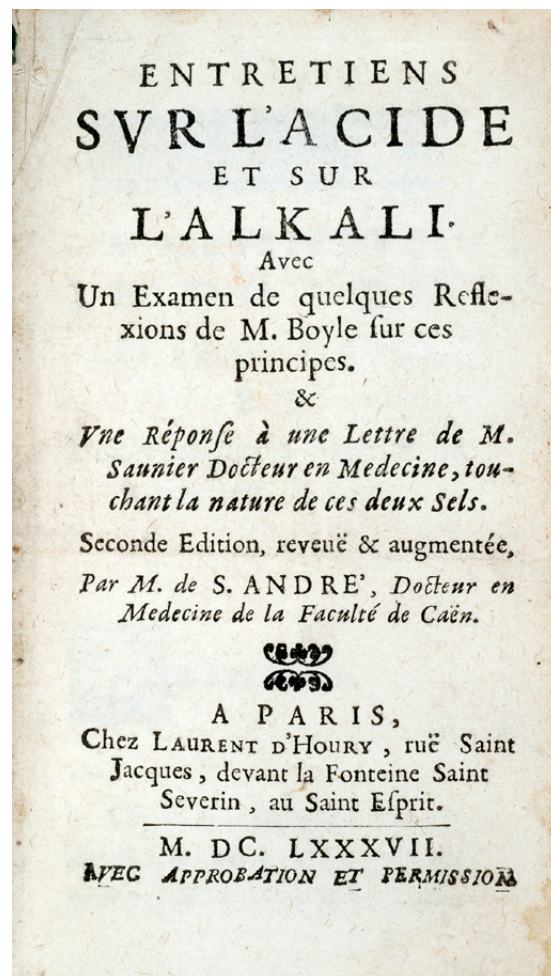


Figure 1. Page de titre de François de Saint-André, *Entretiens sur l'acide et sur l'alkali : avec un examen de quelques reflexions de M. Boyle sur ces principes (...)*, 2^{ème} édition, Paris : Chez Laurent d'Houry, 1687. "Courtesy of Science History Institute."

Dix ans plus tard, il publia ses *Réflexions nouvelles sur les causes des maladies et de leurs symptômes*, ouvrage audacieux dans lequel il entendait rendre compte des maladies, non seulement par la chimie, ce qui le mettait en rupture avec la tradition galénique, mais par une chimie nouvelle, celle-là précisément qui considérait que les principes chimiques qui composent le corps de l'homme pouvaient se ramener à l'Acide et à l'Alcali.

Signalons enfin à propos de cet auteur qu'il se signala encore en 1725 par la publication de *Lettres (...) au sujet de la magie, des maléficés et des sorciers*, dans lesquelles il montrait que tout ce que l'on impute aux démons est en réalité ou naturel ou supposé.

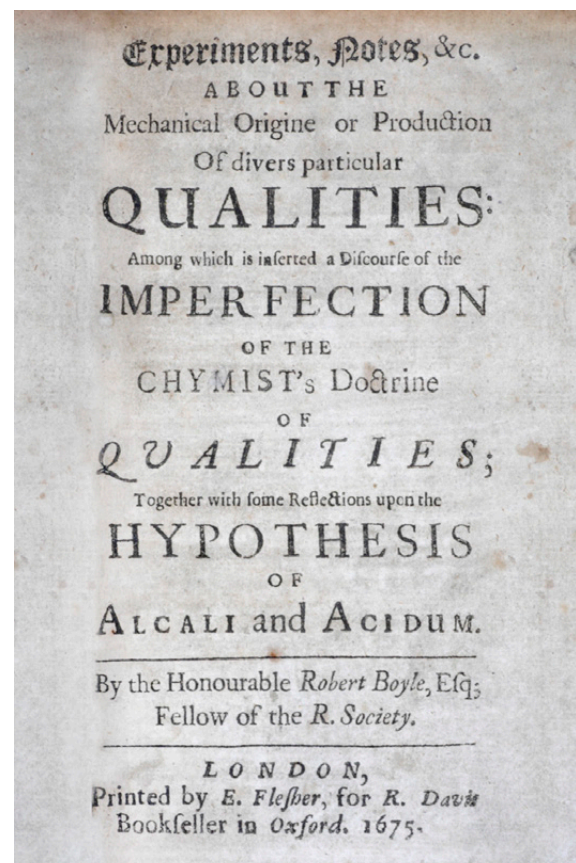
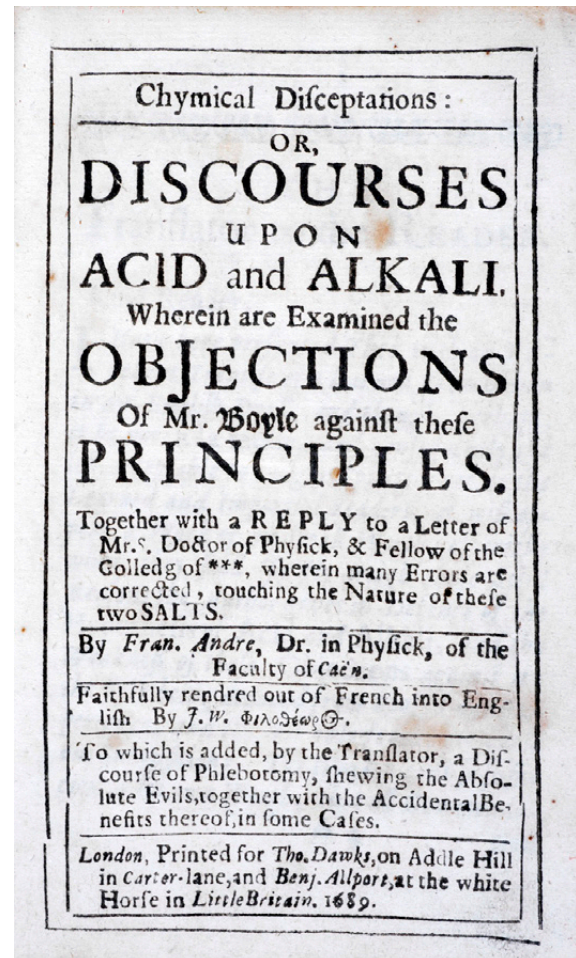
L'ouvrage de François de Saint-André connut une certaine notoriété, puisqu'une seconde édition, assez largement réécrite, fut publiée en 1680 puis en 1687 chez deux éditeurs parisiens différents. Il fut même traduit en anglais en 1689 sous le titre *Chymical disceptations or discourses upon Acid and Alkali*.

On peut penser que c'est la querelle qu'il avait développée contre Robert Boyle qui fut à l'origine de cette traduction. Boyle, en effet, s'en était pris assez vivement à la théorie de Tachenius, dont Saint-André s'inspirait ouvertement, dans un opuscule de quelques pages intitulé *Reflections upon the hypothesis of Alkali and Acid*, sans doute écrit à la fin des années 1660 et publié en 1675 dans un recueil de textes brefs, sous le titre *Experiments, Notes, Etc., about the Mechanical Origin of Qualities* [11].

Boyle s'y appuyait sur sa thèse bien connue, selon laquelle la matière est formée de particules inaccessibles à l'observation qui se rassemblent en agglomérats (*clusters*) dont la forme et la composition déterminent les diverses qualités des corps, et qui constituent les objets dont s'occupe la chimie. Boyle, qui venait de rejeter au nom de cette conception mécaniste l'ancienne doctrine des principes chimiques, ne pouvait accepter qu'une nouvelle interprétation principielle puisse être proposée. Il montrait notamment qu'on ne trouve pas des acides et des alcalis dans tous les corps, que la division générale des sels en acides et alcalis n'était pas pertinente, en raison du grand nombre d'acides aux propriétés différentes les unes des autres, et que des phénomènes comme les fermentations et les bouillonnements invoqués à l'appui de la thèse pouvaient s'expliquer par d'autres causes mécaniques. Il concluait en affirmant que la chimie était subordonnée à la physique, qui lui fournissait des principes mécaniques (règles du mouvement) ne pouvant être réduits à la chimie.

Figure 2. Page de titre de la traduction anglaise de l'original en français de François de Saint-André, *Chymical disceptations: or, Discourses upon acid and alkali: wherein are examined the objections of Mr. Boyle against these principles* (...). London: Printed for Thomas Dawks and Benjamin Allport, 1689. "Courtesy of Science History Institute."

Figure 3. Page de titre de Robert Boyle, *Experiments, notes, &c., about the mechanical origine or production of divers particular qualities: among which is inserted a discourse of the imperfection of the chymist's doctrine of qualities; together with some reflections upon the hypothesis of alkali and acidum*, London: Printed by E. Flesher, for R. Davis, Oxford, 1675 [i.e. 1676]. "Courtesy of Science History Institute."



Cette attaque en règle, publiée l'année même de la première édition du *Cours* de Lémery, fut reprise en 1683 par un certain Bertrand, dans ses *Réflexions nouvelles sur l'acide et l'alcali*.

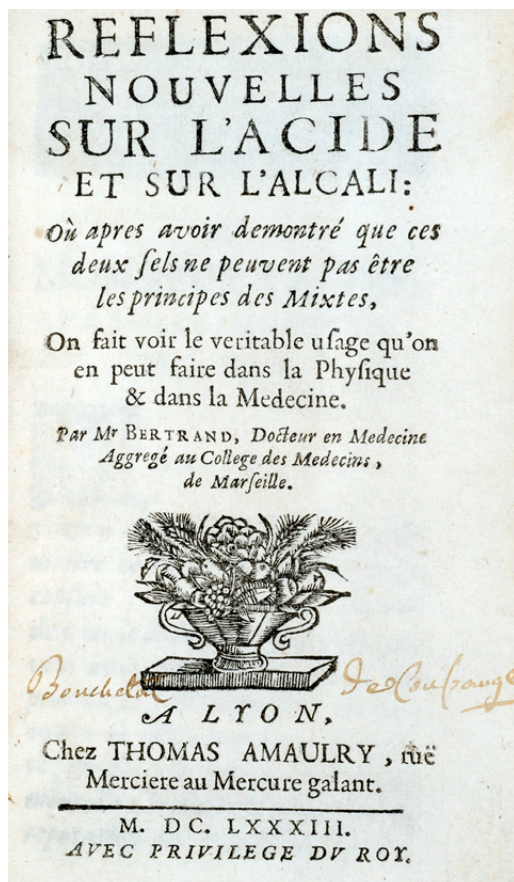


Figure 4. Page de titre de Monsieur Bertrand, *Réflexions nouvelles sur l'acide et sur l'alcali* (...), Lyon: Chez T. Amaulry, 1683. "Courtesy of Science History Institute."

On comprendra aisément que Saint-André n'ait pas pu accepter les arguments de Boyle, qu'il entreprit de réfuter dès la première édition de son ouvrage, ce qui, d'ailleurs, montre clairement que la date de 1672 habituellement avancée par tous les historiens de la chimie est erronée : comment aurait-il pu critiquer en 1672 un texte qui ne fut publié qu'en 1675 ? D'ailleurs, le permis d'imprimer des *Entretiens sur l'Acide et sur l'Alkali* est daté du 30 mars 1677. Pour Saint-André, les principes traditionnels de la chimie doivent être rattachés aux deux principes fondamentaux que sont les sels acides et alkalis, qui sont réellement principes, car ils ne peuvent se décomposer en d'autres corps. Il écrit :

« *Le sel acide se connaît au goût, et par la fermentation qu'il fait avec les alkalis, comme l'esprit de vitriol, de soufre, etc. Ce sel est composé de petites parties pointues, lesquelles s'insinuent dans les pores des corps qu'elles rencontrent, et en font la désunion des parties, ou la coagulation : car suivant le mouvement différent, la figure particulière, la subtilité, ou la grosseur de leurs pointes, et la disposition qui se trouve dans ces corps, ou bien elles passent au travers avec violence, et en écartent les parties les unes des autres, ou bien elles s'y embarrassent de telle sorte qu'elles y perdent leur force et leur mouvement, et y restent bien souvent adhérentes* [12]. »

Les acides interviennent donc dans toutes les opérations de la chimie, mais leur action est universelle. En effet, affirme Eubule :

« *Il n'y a rien dans le monde qui ne doive sa naissance au sel acide, rien ne peut vivre, ni se multiplier sans lui. C'est cette âme du monde de laquelle les anciens nous ont parlé tant de fois.*

Spiritus intus alit, totamque infusa per artus Mens agit molem.

En un mot, le sel acide est l'auteur de la construction de tous les corps, et le maître absolu des alkalis, il leur imprime, comme fait un cachet sur la cire, toutes sortes de caractères, et en fait autant de différents corps selon la diversité des pointes [13]. »

Saint-André, qui ne manque décidément pas d'audace, n'hésite pas à invoquer ici la citation de Virgile que les alchimistes de la Renaissance citaient volontiers à l'appui de leur doctrine de l'âme du monde, en lui donnant bien entendu une signification toute nouvelle. Sûr de son fait, il peut alors ironiser sur les objections de Boyle, en réfutant les expériences de ce dernier par de nouvelles expériences. Il conclut ainsi :

« *Puisque les réflexions que le savant monsieur Boyle a faites sur l'hypothèse*

de l'acide et de l'alkali n'ont pas eu assez de force pour la détruire, je ne doute point qu'elle ne se confirme de jour en jour, et que l'on en admette les principes qu'elle propose [14]. »

Avant de conclure, il faut essayer de régler la question des rapports entre Lémery et Saint-André, sachant qu'ils semblent s'ignorer totalement. La plupart des historiens de la chimie ont affirmé que les *Entretiens* étaient parus en 1672, mais je viens d'indiquer que cette date était erronée, et qu'il fallait lire 1677. Pour autant, faut-il penser que Saint-André se serait inspiré de Lémery ? Il se défend certes dans la préface de la seconde édition, en 1687, contre les accusations de ceux qui prétendent qu'il aurait « pris [son] livre mot à mot dans un autre ». Quoi qu'il en soit de cette accusation de plagiat, je ne crois pas que Nicolas Lémery ait pu faire l'objet d'un pillage. En effet, dans l'édition de 1675, les références à la théorie mécanique de l'acide et de l'alkali sont fort modestes, Lémery se contentant de remarquer que « ce n'est qu'à raison de leur figure qu'ils peuvent être dits Sels, Soufres et Esprits ». Ce n'est qu'à partir de 1681, et donc après la parution de l'ouvrage de Saint-André qu'apparaissent les développements sur les pointes et les pores, avec l'idée que l'Acide et l'Alkali sont les deux principes chimiques. Cela ne signifie certes pas que Lémery se soit inspiré de Saint-André, mais on peut maintenir l'idée d'une antériorité de ce dernier.

Dans ces conditions, tout concorde. Nicolas Lémery n'est pas celui qui aurait fait sortir des brumes de l'alchimie une chimie nouvelle. Il s'inscrivait à la fois dans la tradition des cours de chimie et d'une doctrine des principes chimiques inspirés du paracelsisme, en même temps qu'il se réclamait des nouvelles hypothèses de la dualité Acide/Alkali et de leur interprétation mécaniste. Il n'avait rien inventé de tout cela. Mais il sut, en rassemblant le meilleur de ces diverses traditions, offrir aux apothicaires et aux médecins de son temps la chimie dont ils avaient besoin.

Quelques références bibliographiques

- Michel Bougard, *La chimie de Nicolas Lémery*, Turnhout, Brepols, 1999.
 Antonio Clericuzio, *Elements, principles and corpuscules. A study of atomism and chemistry in the seventeenth century*, Dordrecht, Kluwer academic publisher, 2000.
 Michelle Goupil, *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, Paris, Editions du comité des travaux historiques et scientifiques, 1991.
 Mi Gyung Kim, *Affinity, That Elusive Dream. A Genealogy of the Chemical Revolution*, Cambridge (Ma), The MIT Press, 2003.
 Bernard Joly, *Descartes et la chimie*, Paris, Vrin, 2011.
 Bernard Joly, *Histoire de l'alchimie*, Paris, Vuibert, 2013.
 Lawrence Principe, *The secrets of alchemy*, Chicago, The university of Chicago press, 2013.

Références

- [1] *Histoire de l'Académie royale des sciences*, Paris, 1743, p. 195.
- [2] *Histoire de l'Académie royale des sciences*, Paris, 1715, p. 76.
- [3] Voir à ce sujet Lawrence Principe et William Newman, "Some Problems with the Historiography of Alchemy", in William Newman and Anthony Grafton (eds.), *Secrets of Nature: Astrology and Alchemy in Early Modern Europe*, Cambridge, Madison, MIT Press, 2001, p. 385-431; Lawrence Principe et William Newman, "Alchemy vs. Chemistry, the etymological Origins of a historiographical Mistake", *Early Science and Medicine*, 3/1 (1998), p. 32-65; Bernard Joly, "A propos d'une prétendue distinction entre l'alchimie et la chimie au XVII^e siècle : questions d'histoire et de méthode", *Revue d'histoire des sciences*, tome 60-1 (janvier-juin 2007), p. 167-183.
- [4] Voir la Quatorzième lettre dans les *Lettres philosophiques. Derniers écrits sur Dieu*. Présentation par Gerhardt Stenger, Paris, Flammarion, 2006 (coll. GF n° 1224).
- [5] Voir Michelle Goupil, *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, Paris, Editions du comité des travaux historiques et scientifiques, 1991 ; Mi Gyung Kim, *Affinity, That Elusive Dream. A Genealogy of the Chemical Revolution*, Cambridge (Ma), The MIT Press, 2003 ; Bernard Joly, « Etienne-François Geoffroy, entre la Royal Society et l'Académie royale des sciences : ni Newton, ni Descartes », *Methodos* [En ligne], 12 | 2012, mis en ligne le 22 février 2012, consulté le 19 janvier 2017. URL : <http://methodos.revues.org/2855>.
- [6] Voir Bernard Joly, « L'édition des *Cours de chymie* aux XVII^e et XVIII^e siècles : obscurités et lumières d'une nouvelle discipline scientifique », in *La diffusion du savoir scientifique : XVI^e-XIX^e siècle*, in *Archives et bibliothèques de Belgique*, n° 51, Bruxelles, 1996, p. 57-81.
- [7] Nicolas Lémery, *Cours de chymie*, Paris, 1675 ; je cite d'après la septième édition (1690), p. 5-6.
- [8] Idem, p. 9.
- [9] Idem, p. 25.
- [10] Voir Bernard Joly, *Descartes et la chimie*, Paris, Vrin, 2011.
- [11] Robert Boyle, *Reflections upon the hypothesis of Alkali and Acid*, opuscule publié en 1675 dans *Experiments, Notes, Etc., about the Mechanical Origin of Qualities* ; in Michael Hunter et Edward B. Davis, *The Works of Robert Boyle*, Londres, Pickering & Chatto, 1999-2000, vol. VIII, p. 409-419.
- [12] François de Saint-André, *Entretiens sur l'acide et sur l'alkali*, Paris, 1677. Je cite la seconde édition (Paris, 1697) p. 15-17.
- [13] Idem, p. 21-22.
- [14] Idem, p. 154.

Nephtali CALLAERTS¹, Jérémy DEHON²¹ Université de Namur, laboratoire de Chimie Biologique Structurale (CBS), rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgique.² Université de Namur, Institut de Recherches en Didactiques et Education de l'UNamur (IRDENa), rue de Bruxelles 61, B-5000 Namur, Belgique.

La liaison chimique au gré des courants épistémologiques

1. Introduction

La liaison chimique est de ces concepts-clés qui fondent une science. Les chimistes du monde entier ont en effet appris à appréhender cette construction formidable, patiemment affinée au cours des siècles, par des raisonnements toujours plus subtils et des expérimentations toujours plus sophistiquées. Il ne faut pas s'étonner de l'entêtement des chimistes à vouloir décrire la liaison chimique. Par cette voie hasardeuse, ils tentent finalement de répondre à l'une des questions philosophiques les plus cruciales : pourquoi quelque chose s'allie-t-il à autre chose pour donner une nouvelle entité, différente des deux autres ? Quels facteurs guident une telle inclination à l'agrégation, à la combinaison, à la mise en commun ?

Si la question est portée sur les substances et leurs entités constitutives par les chimistes, elle est également projetée sur d'autres thèmes, que couvrent la sociologie, l'anthropologie ou la psychologie. Le langage des chimistes est alors réinvesti dans des expressions qui rendent compte d'une entente particulière (« avoir des atomes crochus »), d'un lien sélectif entre deux individus (« présenter une affinité élective »), d'une relation spéciale (« entretenir une liaison ») ou encore d'une collaboration particulièrement fructueuse (la fameuse « alchimie » d'une équipe). L'analyse du fait en lui-même – des unités qui s'agrègent plus ou moins spontanément – est souvent dépassée par la recherche des conditions qui régissent la constitution d'une

alliance (comment faire ou défaire des agrégats). Ce questionnement a engendré, dans l'histoire de la chimie, un double axe de recherche : d'une part, la description précise du phénomène de liaison chimique, et d'autre part l'investigation des mécanismes qui président à la réalisation ou à l'impossibilité de la liaison.

Cet article a pour ambition de lier explicitement la construction historique du concept de liaison chimique aux différents courants épistémologiques qui ont traversé les sciences de l'Antiquité à nos jours.

L'épistémologie peut être définie comme la science qui tend à décrire et étudier les rapports qu'entretiennent les connaissances scientifiques avec le monde réel (Germann, 2016). La liaison chimique est, par nature, le concept idéal pour interroger le rapport entre la chimie et la réalité objective qu'elle tente d'approcher. En effet, le concept actuel de liaison en chimie s'éloigne a priori de l'objet réel, de par la virtualité des objets chimiques qu'elle convoque : qui en effet a déjà observé directement une orbitale ? le spin d'un électron ? un doublet libre ? une charge partielle ? Et pourtant, le XXI^{ème} siècle, nouvelle ère de l'imagerie, regorge de clichés dépeignant des liaisons chimiques, présentées comme authentiques, par l'intermédiaire de la microscopie de force atomique (par exemple, Zhand *et al.*, 2013). Une posture épistémologique doit permettre de s'interroger : quelle relation existe-t-il entre de telles images et le monde réel ?

L'épistémologie pose, entre autres, trois questions sur la relation entre les sciences et le monde réel. La première constitue un préalable : existe-t-il un monde réel en soi ? Le scientifique ne peut transiger sur la réponse s'il veut effectuer un quelconque travail : il est nécessaire qu'un monde réel existe en dehors du chercheur. La réalité ne peut être entièrement issue d'une unique construction personnelle, elle ne peut être le seul produit d'une imagination singulière. Ainsi, le scientifique doit, par principe, adopter une posture dite « réaliste ». L'existence d'un réel en soi actée, il est possible de poser une deuxième question : est-il possible d'accéder à ce monde réel ? Cette question divise depuis longtemps la communauté scientifique et philosophique. Le continuum de réponses possibles s'étend d'un « oui » massif, porté par les tenants d'un réalisme dit « naïf », à un « non » tout aussi franc, porté par les adhérents d'un anti-réalisme systématique. Entre les deux postures radicales, il est possible d'adopter un prudent « oui mais » qui réunit les tenants d'un réalisme « modeste » ou « structurel » : le monde réel est accessible dans la limite du possible, essentiellement via les relations qu'entretiennent les objets (Poincaré, 1968). D'autres penseurs vont proposer que les connaissances scientifiques sont avant tout construites par les scientifiques eux-mêmes, propulsant sur le devant de la scène l'importance de l'observateur au sein de la démarche scientifique : c'est le courant « constructiviste ». Cependant, le principe d'accessibilité du monde réel divise les tenants du constructivisme. On compte ainsi deux camps : les constructivistes réalistes, pour qui les modèles décrivent correctement le monde réel (sans en être l'équivalent), et les constructivistes nominalistes, pour qui les termes, concepts et idées ne peuvent décrire le monde réel dont ils sont irrémédiablement disjoints.

Enfin, en posant l'existence et la relative accessibilité du monde réel, il est possible d'aborder une troisième question essentielle : quels sont les moyens pour accéder à la réalité en soi ? Deux voies ont été proposées dans l'histoire, dessinant un nouveau continuum entre idées radicales : d'un côté, les « rationalistes » pour lesquelles la seule pensée logique est capable d'apporter des certitudes incontestables ; de l'autre, les « empiristes »

qui tirent leurs connaissances uniquement de l'observation et de l'expérience. Tout chimiste d'aujourd'hui combine évidemment ces deux voies, la pensée raisonnable (intégrée dans des cadres théoriques forts) guidant l'expérience, le savoir issu de l'expérience contraignant le champ des possibles et faisant émerger de nouvelles idées. La combinaison entre raison et expérience est d'ailleurs l'un des fondements du positivisme au XIX^{ème} siècle.

La liaison chimique s'avère être un concept dont on trouve des occurrences (sous différentes formes) au sein des textes fondateurs de l'Antiquité jusqu'à nos jours. Or, cette portion temporelle correspond à l'ensemble de la période d'interrogations épistémologiques décrites *supra*. Toutes les problématiques touchant à l'existence et au principe d'accessibilité du monde réel, ainsi qu'aux moyens pour y accéder, sont donc inhérentes aux découvertes et inventions ayant mené au concept moderne de liaison chimique. Notre étude a pour but de souligner ces liens forts entre méthode scientifique, (re)définition de la liaison chimique et courants épistémologiques.

La première partie de cet article cherche à établir une définition rigoureuse associée au concept de « liaison chimique » et à discuter les différentes difficultés rencontrées afin d'y parvenir. La deuxième et principale section de cet article se focalise sur les apports principaux apportés à la construction du concept de liaison chimique, au regard du courant épistémologique dominant de l'époque. Afin de ne pas se perdre dans des détails épistémologiques, cinq grands courants, faisant référence dans le domaine, sont pris en considération (Hjørland, 2005) (Mir et Watson, 2001) :

1. le rationalisme moderne (XVII^{ème} siècle)
2. l'empirisme moderne (XVIII^{ème} siècle)
3. le positivisme (XIX^{ème} siècle)
4. le constructivisme (XX^{ème} siècle)
5. le réalisme (XX^{ème} siècle)

Une réflexion sur la nature profonde de la liaison chimique au sein de la chimie contemporaine est finalement menée et constitue la dernière partie de cette étude.

2. Notion de liaison chimique

Un point de départ pertinent consiste à définir notre objet d'étude, à savoir le concept de liaison chimique. Cette tâche paraît simple mais il s'agit pourtant de résumer une très grande variété de phénomènes façonnant l'entière de la matière et constituant ainsi l'essence même de la chimie. Dans cet objectif, un échantillon significatif de définitions différentes a été établi à partir de sources généralistes (dictionnaire, Wikipédia, revue scientifique vulgarisée, etc.) :

- ✓ « *Interaction entre atomes différents ou identiques qui conduit à la formation d'agrégats permanents (composés chimiques, corps simples polyatomiques, etc.)* » (Larousse, 2019).
- ✓ « [...] *toute interaction attractive qui maintient des atomes à courte distance* » (Wikipédia, 2019).
- ✓ « [...] *lasting attraction between atoms, ions or molecules that enables the formation of chemical compounds.* » [1] (Wikipédia, 2019).
- ✓ « *Phénomène qui lie les atomes entre eux, en échangeant ou en partageant un ou plusieurs électrons, ou par des forces électrostatiques* » (Wiktionary, 2019).
- ✓ « *Une liaison chimique (ou plus généralement, une interaction chimique) est un phénomène qui maintient des atomes proches les uns des autres; les atomes formant ainsi un assemblage appelé, selon les cas, « molécule », « complexe », « ion polyatomique », « cristal » ou « solide amorphe ».* » (Wikibooks, 2019).
- ✓ « [...] *physical phenomenon of chemical substances being held together by attraction of atoms to each other through sharing, as well as exchanging, of electrons -or electrostatic forces.* » [2] (ScienceDaily, 2019).

Bien que certaines caractéristiques soient communes aux différents énoncés, il apparaît qu'au-

cune définition faisant consensus n'a encore été mise en avant. En réalisant une analyse plus avancée de cet échantillon de définitions, il est possible de souligner les difficultés rencontrées lorsque l'on souhaite définir la notion de liaison chimique. Le premier problème est celui du continuum des phénomènes naturels à l'échelle macroscopique. Il est en effet difficile de décrire ces phénomènes continus à l'aide de mots admettant des champs restreints et précis d'utilisation. Il en résulte que la frontière entre divers concepts scientifiques est parfois très fine (le meilleur exemple étant la frontière entre liaison ionique et covalente). La confusion entre des termes (et donc, des concepts) scientifiques précis constitue la deuxième difficulté afin de définir la liaison chimique. En effet, le terme « substance » n'est pas synonyme de « composé », au même titre que la « liaison » se distingue de l'« interaction ». La dernière et principale difficulté provient du fait que l'appellation « liaison chimique » a pour but de réunir un large ensemble hétéroclite de phénomènes : liaison de coordination, polaire, apolaire, délocalisée, simple, double, triple, sigma, pi, delta, phi, covalente, ionique, hydrogène, de van der Waals, etc. Par conséquent, la définition de liaison chimique doit rester générale et non restrictive.

Pour clarifier la notion de liaison chimique avec plus de rigueur, il est nécessaire de se référer à des sources plus spécifiques au domaine concerné. Cependant, la plupart des ouvrages ou articles de référence de chimie esquivent habilement la définition rigoureuse en énumérant au préalable des catégories de liaisons chimiques ou en expliquant son interprétation via les théories contemporaines (théorie de la liaison de valence, théorie des orbitales moléculaires ou théorie des bandes). Afin d'obtenir une définition générale du concept de liaison chimique, il est pertinent de consulter le *Compendium of Chemical Terminology* (souvent cité comme « *Gold Book* »), correspondant au livre de référence international concernant les concepts en chimie :

« When forces acting between two atoms or groups of atoms lead to the formation of a stable independent molecular entity, a chemical bond is considered to exist

between these atoms or groups. [...] Not only directed covalent bonds characteristic of organic compounds, but also bonds such as those existing between sodium cations and chloride anions in a crystal of sodium chloride or the bonds binding aluminium to six molecules of water in its environment, and even weak bonds that link two molecules of O_2 into O_4 , are to be attributed to chemical bonds. » [3] (IUPAC, 1999, p. 1930).

Le principal défaut de cette définition repose dans sa nature purement prototypique. La liaison chimique n'est pas définie : des phénomènes précis sont reconnus comme étant des liaisons chimiques (liaisons covalentes, liaisons ioniques et liaisons de coordination). En effet, cette « définition » n'en n'est pas vraiment une, car elle permet certes d'inclure certains phénomènes précis dans la définition de liaison chimique, mais elle ne permet pas d'exclure les phénomènes non explicitement cités. Il est dès lors difficile d'en induire des caractéristiques essentielles et de définir un champ d'application précis au concept de liaison chimique.

Afin de poser clairement notre objet de recherche et d'éviter les hors-sujet, nous allons nous focaliser sur les caractéristiques suivantes : la liaison chimique est une interaction (ou force) entre plusieurs atomes, ions ou molécules, à une distance permettant une stabilisation du système et la formation d'un agrégat ou d'une substance chimique. Le verbe « être » désigne dans ce cas l'inclusion d'une classe (la liaison chimique) dans une autre classe (les interactions) et ne correspond donc pas à une identité (liaison chimique = interaction). Ainsi, toute liaison chimique est une interaction. Cependant, toute interaction n'est pas forcément une liaison chimique : certaines interactions sont déstabilisantes et/ou ne mènent pas à la formation d'agrégats. Cette définition tente de reprendre et de synthétiser les différents concepts pertinents des définitions précédentes, en évitant les restrictions abusives et l'appartenance à une quelconque théorie.

Pour terminer cette première partie, il est intéressant de revenir sur quelques concepts, souvent associés à la liaison chimique, pouvant être

clarifiés suite à l'établissement de cette nouvelle définition. Communément, une distinction est posée entre « liaison chimique » et « interaction chimique » (ou plus simplement « force »). En effet, le terme « liaison chimique » se réfère le plus souvent aux liaisons intramoléculaires (covalentes et ioniques) uniquement tandis que le terme « interaction chimique » (ou « force ») est plutôt associé aux liaisons intermoléculaires (Tsaparlis, 2018). Puisque le concept de liaison chimique inclut les liaisons intermoléculaires, une telle distinction est à proscrire. En outre, il est évident que la division classique du champ global des liaisons chimiques en trois grandes catégories (liaisons ioniques, covalentes et métalliques) constitue une approximation, pratique pour l'enseignement-apprentissage chez des élèves débutants, mais qui limite grandement la diversité du concept. Une classification énergétique continue se révélerait beaucoup plus pertinente et exhaustive, même si elle serait moins opérationnelle face à des problèmes concrets.

Le concept actuel de liaison chimique posé, nous allons dans la suite de cet article parcourir les étapes principales qui ont jalonné son histoire, en insistant sur des contributions majeures bien connues (Frankland, Lewis, Pauling) tout en développant également des apports non moins importants de chimistes à la renommée plus discrète (Boscovich, Higgins, Kossel).

3. La liaison chimique à travers l'histoire

3.1. Antiquité :

l'atomisme des penseurs de Milet

La notion de liaison chimique est apparue conjointement à un autre concept essentiel de la chimie : l'atome. L'atomisme fait partie d'une des plus anciennes traditions intellectuelles grecques investiguées. Cette théorie de l'atome (du grec ancien ἄτομος signifiant « insécable ») a été fondée par les penseurs de Milet (principalement Leucippe et Démocrite, ce dernier étant souvent considéré comme le père de la science moderne) au sixième siècle AEC. Il s'agit d'un des systèmes philosophiques les plus influents de l'Antiquité, venant concurrencer le système d'Aristote (les quatre éléments comme essence de la matière). Les doctrines

physiques centrales de l'atomisme furent adoptées ensuite (non sans quelques modifications) par Epicure afin de fonder le système philosophique épicurien (vers le troisième siècle AEC) qui, avec le stoïcisme, constituait la majorité de la culture et pensée des époques hellénistique et romaine. Le but de ces penseurs, avec cette théorie, est de proposer une considération spéculative mais compréhensible et rationnelle de la nature en général, voire d'établir une théorie permettant d'unifier l'ensemble des phénomènes physiques observés (Taylor, 1999).

Selon cette théorie, l'univers est constitué d'un ensemble infiniment grand de particules physiques indivisibles se déplaçant au sein d'un espace infini, cet espace correspondant à un continuum tridimensionnel où chaque partie peut être soit occupée (l'atome) soit inoccupée (le vide) (Taylor, 1999). L'atome est alors défini comme une particule élémentaire indivisible en vertu de sa petitesse, de sa dureté et de son incompressibilité. De plus, ces atomes sont compacts, solides et de constitution homogène mais peuvent se différencier au niveau de la forme, de l'arrangement et de la position (Vasilescu et Adrian-Scotto, 2010). Il est aussi conceptualisé que ces atomes sont en mouvement perpétuel, justifiant ainsi la nécessité du vide entre les atomes qui permet leur déplacement et leur agitation. Cette théorie a naturellement amené la question de la « communication » ou du « contact » entre ces atomes au sein du vide. Puisque le vide trouve son essence dans l'absence d'atomes dans l'espace, ces atomes ne peuvent pas, strictement parlant, entrer en contact l'un avec l'autre. En effet, si deux atomes entrent en contact, le vide entre eux devient inexistant et l'agrégat formé deviendrait lui-même indivisible, c'est-à-dire un atome. Or, les atomistes trouvaient cette idée de fusion absurde : il est théoriquement impossible que deux choses distinctes deviennent une entité unique. Afin d'éviter ces collisions atomiques, ces penseurs proposent qu'une sorte de force, transmise à travers le vide, agisse entre les atomes à une distance extrêmement faible, de sorte que ces derniers se repoussent et n'entrent jamais en contact les uns avec les autres. De ce fait, il apparaît que la solidarisation des atomes entre eux, principe central de la formation d'agrégats, ne se

réalise pas via une fusion des atomes, strictement parlant. Puisque l'action repoussant les atomes est conceptualisée comme étant une répulsion magnétique, l'agrégation des atomes serait perçue comme une « attraction quasi-magnétique » qui compense cette répulsion. Bien que l'on ne trouve pas de mention en ces termes dans les textes anciens, cela pourrait signifier que les penseurs grecs avaient conceptualisé l'interaction physique entre atomes comme étant une action s'effectuant à une certaine distance (Taylor, 1999). Sans la nommer ou la concevoir plus en détails, ces philosophes grecs avaient déjà amené quelques caractéristiques essentielles de la liaison chimique : l'entité « atome » et une attraction « quasi-magnétique » pouvant réunir localement ces atomes en agrégats, sans pour autant les fusionner.

L'atomisme a fait de nombreux adeptes aux cours de l'Antiquité et de nombreux nouveaux penseurs ou scientifiques se sont appropriés cette théorie. Un exemple est Asclépiade de Bithynie, un des médecins les plus influents de Rome vers l'époque de Pompée le Grand, qui a développé, vers 100 AEC, une représentation corpusculaire de la matière. Asclépiade ne postule pas l'existence d'atomes mais bien de corpuscules massiques, en mouvement continu, de différentes formes et tailles, pouvant se diviser en une innombrable quantité de fragments et se reformer pour créer des corps perceptibles. Ces corpuscules sont séparés par des écarts invisibles et la friction de ces corpuscules crée par exemple la chaleur du corps humain. Bien que la notion d'insécabilité soit perdue, cette vision de la matière se rapproche plus de la notion contemporaine de molécule (Rawson, 1982). Durant la même époque, un poète latin du nom de Lucrèce conceptualise dans son poème didactique *De rerum natura* le premier lien entre la liaison des atomes et les différents états de la matière. L'idée d'une action à distance entre les atomes a été abandonnée au profit d'une vision plus simple. Selon ce poète, les atomes sont reliés ensemble par des crochets et leur forme leur permet d'être plus ou moins interdépendants.

« What seems to us the hardened and condensed must be of atoms among themselves more hooked [...] but what are

liquid, formed of fluid body, they indeed must be of elements more smooth and round- because their globules severally will not cohere [...] some things can be the one with other coupled and held, linked by hooks and eyes, as twere; and this seems more the fact with iron and this stone. » [4] (Lucrèce traduit par Leonard, 1997, p. 47 & 231).

Bien que la conception scientifique de la nature ait beaucoup évolué au cours du temps, l'idée même d'expliquer l'ensemble des phénomènes physiques à l'échelle de la microstructure de la matière provient incontestablement de l'héritage des atomistes et de leurs successeurs. Cette microstructure est avant tout un produit de la pensée et d'un raisonnement logique : elle s'inscrit dès lors dans un rationalisme antique qui porte les germes du rationalisme moderne du XVII^{ème} siècle. On note l'importance de postulats forts, indépendants de toute expérience sensible, dans les raisonnements des penseurs de l'Antiquité : l'existence du vide, l'impossibilité d'une fusion, l'idée d'une attraction à distance.

3.2. Moyen Age : naissance de la notion d'affinité chimique

Bien que la connaissance théorique provienne majoritairement des philosophes grecs, de nombreux traités pratiques, liés au travail de la porcelaine, du verre et de la poterie, existaient auparavant en Egypte antique (Warren, 1934). La combinaison de ces connaissances pratiques et théoriques, réalisée durant les quatre premiers siècles EC, est à l'origine d'une nouvelle forme d'art technique appelé art « divin » ou « sacré ». Ces nouveaux traités portent notamment sur la production artificielle d'or, d'argent et de colorants (Ben-Menahem, 2009). Avec l'avènement de l'alchimie au Moyen Age, cette vision plus pratique des sciences est renforcée. La liaison chimique est alors abordée de manière indirecte via le développement de la notion d'affinité chimique, compilant les futurs concepts de liaison chimique et de réaction chimique.

Albert le Grand, un encyclopédiste religieux du XIII^{ème} siècle, est probablement le premier à uti-

liser le terme *affinitate* (affinité) pour décrire une relation ou attraction chimique :

« *Sulphur burns metals because of its affinity* » [5] (Albert le Grand traduit par Partington, 1937, p. 13).

Il faut cependant noter qu'il s'agit ici d'une attraction macroscopiquement observée entre diverses substances chimiques (ici le soufre et les métaux). Le travail ésotérique des alchimistes étant centré sur l'aspect expérimental et sur les pensées aristotéliennes, l'atomisme se voit marginalisé et la notion d'entité microscopique est temporairement perdue.

3.3. XVII^{ème} siècle : renaissance de l'Epicurisme avec le rationalisme moderne

En Europe de l'Ouest, entre 1350 et les premières décennies du XVII^{ème} siècle, un mouvement culturel apparaît : « la Renaissance ». Ce mouvement est premièrement apparu en Italie donnant lieu à une totale liberté artistique, largement influencée par le Scolastique et l'Humanisme, philosophies toutes deux apparues vers 1300. Pour résumer, la Renaissance correspond à une période de redécouverte des textes grecs antiques menant à une appropriation des philosophies de l'époque. De plus, le développement significatif des sciences vers le début du XVII^{ème} siècle permet une opposition grandissante au mysticisme et au surnaturel comme source d'information sur les phénomènes naturels. C'est dans ce contexte où philosophie antique et mathématisation des sciences se côtoient que naît un courant épistémologique majeur marquant le XVII^{ème} siècle : le rationalisme moderne (Parkinson, 1993). Le rationalisme correspond à la vision selon laquelle l'intuition rationnelle (c'est-à-dire la raison et les procédures rationnelles) correspond à la manière essentielle d'acquérir de la connaissance. Ce mouvement provient du philosophe grec Platon et renaît au XVII^{ème} siècle principalement via trois rationalistes classiques : René Descartes, Benedict de Spinoza et Gottfried Wilhelm Leibniz (Hjørland, 2005).

La philosophie corpusculaire de l'épicurisme a fourni un modèle conceptuel de base pour de nombreux scientifiques du XVI^{ème} et XVII^{ème} siècle incluant Galilée, Descartes, Boyle, Newton et Locke. Le concept d'agrégation organisée d'atomes est dès lors ré-exploité la première fois en 1611 par Kepler, afin de justifier la symétrie d'ordre 6 des flocons de neige. Cette idée est alors reprise par Hooke, en 1665, qui l'étend à l'ensemble des substances cristallines, en postulant que la régularité des cristaux résulte de différentes configurations de sphères contiguës et de même diamètre, comme le montre la Figure 1. Cette idée, approfondie par les travaux successifs de Huygens et de Haüy, est à l'origine de la cristallographie en conceptualisant la configuration cristalline comme étant définie par un agrégat régulier d'atomes sphériques dans l'espace (Burke, 1966).

En parallèle, Robert Boyle publie son livre *The Sceptical Chymist* en 1661, et marque ainsi la transition de l'alchimie vers la chimie moderne. Dans la continuité d'Asclépiade de Bithynie, Boyle présente l'hypothèse d'une matière constituée de corpuscules et d'agrégats de corpuscules pouvant s'arranger de différentes manières, en définissant la notion d'élément. Toutefois, Boyle va surtout étudier les mélanges homogènes (l'air par exemple, qui mènera à la célèbre loi isotherme portant son nom) correspondant à un mélange d'éléments différents à l'échelle microscopique, en ignorant de

ce fait la possibilité d'une quelconque liaison entre ces différents éléments (Asimov, 1965).

En 1675, les *Cours de Chymie* de Nicolas Lémery marquent la toute première association entre une réaction chimique observée macroscopiquement et une liaison théorisée entre deux entités microscopiques. En effet, Lémery justifie la réaction acide-base comme suit :

« Si vous meslez par exemple un esprit acide avec le sel de tartre ou quel qu'autre alkali, les pointes de l'acide s'embarrassent de manière dans les pores du sel »
(Lémery, 1675, p. 10).

Les acides sont dès lors définis comme étant constitués de particules pointues, notion qui avait déjà été proposée partiellement par le philosophe grec Théophraste (372-287 AEC) et plus explicitement par Libavius en 1606. En effet, cette vision concorde bien avec le ressenti macroscopique : les picotements sur la langue sont directement issus de ces particules pointues. De plus, Lémery souligne que les acides se distinguent selon la morphologie des pointes justifiant ainsi les différentes formes de sels et la capacité à plus ou moins facilement dissoudre certaines substances. Les alcalis sont alors définis en opposition aux acides, composés de particules poreuses pouvant accueillir les pointes des acides. Selon

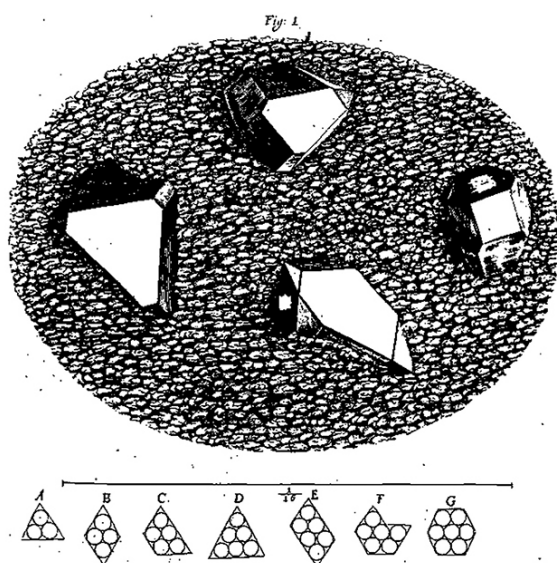
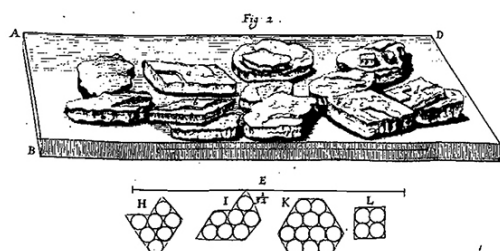


Figure 1. La symétrie des cristaux via l'organisation de « globules » (Hooke, 1665).



la théorie de Lémery, la réaction acide-base est donc associée à une liaison entre les particules d'acide pointues et les particules de base poreuses (Lafont, 2002).

L'ensemble des théories exposées précédemment ont été principalement établies par le raisonnement logique, comme le stipule le rationalisme classique moderne : Descartes postule des globules, Lémery postule des formes particulières aux atomes, sans qu'une expérience ciblée ne vienne étayer leurs propos. Le fait macroscopique (la régularité des cristaux, la réaction acide-base) contraint le raisonnement logique sans que d'autres faits ne soient capables – à cette époque – d'en infirmer ou confirmer les postulats théoriques. Il faut cependant souligner que Nicolas Lémery favorisait une approche plus empiriste, en privilégiant singulièrement l'expérience au raisonnement logique :

« [...] & je ne me préoccupe d'aucune opinion qu'elle ne soit fondée sur l'expérience. » (Lémery, 1675, préface).

« [...] Et comme la Chymie est une science démonstrative, elle ne reçoit pour fondement que ce qui lui est palpable & démonstratif. [...] Les belles imaginations des autres philosophes [...] élèvent l'esprit par de grandes idées, mais elles ne leur prouvent rien démonstrativement. » (Lémery, 1683, p. 6).

Au cours du XVII^{ème} siècle, certains scientifiques redécouvrent donc l'épicurisme et la notion de corpuscule est utilisée afin de théoriser certains phénomènes comme la symétrie des cristaux ou la réactivité des substances chimiques. Cependant, la notion de liaison chimique entre ces particules reste très peu discutée car l'étude des structures et des réactions macroscopiques prime la compréhension fine des structures et mécanismes au niveau microscopique.

3.4. XVIII^{ème} siècle : l'affinité chimique avec l'empirisme moderne

Durant l'Antiquité, la philosophie rationaliste de Platon ne faisait pas l'unanimité et certains autres

courants étaient en constante opposition. Une des philosophies les plus influentes était celle d'Aristote, qui prônait l'étude empirique (c'est-à-dire les expériences, les observations et les données factuelles) comme seul moyen pertinent d'acquisition de connaissances. Cette philosophie se popularise au XVIII^{ème} siècle en réponse au rationalisme moderne et suite aux travaux de nombreux philosophes comme John Locke ou David Hume (Hjørland, 2005). Cependant, dans le milieu scientifique, l'avènement de l'empirisme coïncide avec les travaux d'un des plus célèbres scientifiques de l'histoire : Isaac Newton. En effet, ce dernier accordait une importance toute particulière à l'expérience, ce qui a permis à l'empirisme moderne de rayonner, suite au succès de ses travaux.

En 1718, dans la quatrième édition de son livre *Optiks*, Newton expose la question 31 qui est à l'origine de nombreuses recherches concernant l'affinité chimique (notion qui se limite, à l'époque, à une vague notion alchimique datant du Moyen Age) :

« *Have not the small Particles of Bodies certain Powers, Virtues, or Forces, by which they act at a distance [...] upon one another for producing a great Part of the Phænomena of Nature?* » [6] (Newton, 1730, p. 350).

Newton propose alors que les lois d'attraction gravitationnelle, de magnétisme et d'électricité pourraient être étendues à très petite échelle, justifiant l'union et la séparation d'espèces chimiques. Il justifie ainsi les observations macroscopiques de miscibilité par cette notion d'interactions entre substances : plus la miscibilité de deux espèces est importante, plus ces deux substances présentent une forte attraction mutuelle.

La propagation des travaux de Newton va grandement inspirer les chimistes de l'époque, dont Geoffroy qui développe la première table d'affinité (Geoffroy, 1741). De nombreux scientifiques du XVIII^{ème} siècle vont par la suite s'atteler à compléter cette table d'affinité, notamment Bergman, en 1775, avec son livre *A Dissertation on Elective Attractions*. Bergman et ses contemporains présentaient dès lors une philosophie

purement empirique : les tables sont construites sur base de l'expérience et sont considérées comme constantes et infaillibles, afin de prévoir les réactions chimiques. Cependant, l'apparition de nombreux facteurs externes faussant les prédictions des tables (température, présence d'eau, etc.) mirent à mal cette hégémonie. En réponse à cela, de nombreux scientifiques (de la fin du XVIII^{ème} au début du XIX^{ème} siècle) vont commencer à travailler sur les causes du phénomène plutôt qu'établir une liste des conséquences (Brunold, 1930).

Le XVIII^{ème} siècle a également été marqué par les très nombreux travaux d'un des précurseurs les plus importants concernant la théorie de l'atome et de la liaison chimique : Roger Joseph Boscovich. En 1758, Boscovich publie son ouvrage *Theoria* dans lequel il expose sa théorie moléculaire de la matière centrée sur trois points principaux (Boscovich, 1758) :

- ✓ Les éléments ultimes de la matière, les atomes, sont des points réels et indivisibles.
- ✓ Les atomes sont les centres de la force.
- ✓ La force varie (qualitativement et quantitativement) proportionnellement à la distance.

Pour la construire, Boscovich combine et adapte les théories de Newton et de Leibniz. Premièrement, la notion de force attractive de Newton est étendue en présentant son antonyme répulsif. Le système que forment des atomes en interaction peut être perçu comme un ressort. De manière neutre, les particules se situent à une certaine distance l'une de l'autre. Si le ressort est comprimé, une force répulsive provoque la séparation des particules et lorsque le ressort s'allonge, une force attractive tend à rapprocher les particules. Deuxièmement, Boscovich restreint la loi de la continuité de la nature énoncé par Leibniz, en refusant l'idée d'extension continue de la matière. Il s'oppose ainsi à l'idée que deux points consécutifs non étendus puissent être en contact direct. Autrement dit, Boscovich propose une théorie de la matière selon laquelle toute substance consiste en un système de points matériels (les atomes) qui s'attirent et se repoussent les uns les autres en fonction de leur position relative.

« *I therefore consider that any two points of matter are subject to a determination to approach one another at some distances, & in an equal degree recede from one another at other distances. This determination I call "force"; in the first case "attractive", in the second case "repulsive" [...]. Then, if the distance is still further increased, there begins a propensity to approach, which increases more & more as the ends recede further & further away from one another. If now, on the contrary, the distance between the ends is continually diminished, the propensity to approach also diminishes, vanishes & becomes changed into a propensity to recession.* » [7]

(Boscovich, 1922 [1^{ère} éd. 1758], p. 39).

Une « loi unique des forces » est établie et permet de décrire l'ensemble des phénomènes impliquant une force entre deux corps, à l'aide d'une seule courbe simple, représentée à la Figure 2 (Boscovich, 1922 [1^{ère} éd. 1758]) :

L'abscisse $C'C$ représente la distance entre les corps et l'ordonnée AB la magnitude de la force (il ne s'agit donc pas de l'énergie comme on le représente actuellement). Dès lors, les coordonnées au-dessus de l'abscisse correspondent à une force répulsive tandis que celles en-dessous sont associées à une force attractive.

Lorsqu'une particule en approche une autre en partant du point C , une force attractive agit entre elles jusqu'à atteindre le point d'équilibre R . Si les particules sont comprimées par une force externe, celles-ci vont se repousser (zone RQP) jusqu'à une distance où un autre point d'équilibre P est trouvé. Il en va de même avec les points d'équilibre N , L , I , G et E , plus difficiles à atteindre car la force de répulsion est plus forte (zones NML et IHG plus grandes).

Une fois le point E atteint, les particules ne peuvent pas être davantage rapprochées : la force externe de compression sera toujours compensée par une force de répulsion des particules, d'amplitude inversement proportionnelle à la distance.

Tout système à deux corps tend à rester aux points d'équilibre R, P, N, L, I, G ou E sauf si une force extérieure vient perturber le système. Cette théorie tend dès lors à expliquer toutes les forces de cohésion ainsi que la rigidité des corps solides en général. Il faut souligner à quel point le début et la fin de cette courbe restent tout à fait pertinents à l'heure actuelle (les potentiels de Morse et de Lennard-Jones seront seulement développés au XX^{ème} siècle).

Bien que les travaux de Boscovich – explicitement cités par Lord Kelvin et J.J. Thomson (Stohjkovich, 2014) – aient engendré un impact significatif sur la science du XIX^{ème} siècle, son apport le plus conséquent a été observé dans le champ de la philosophie, en réponse à l'empirisme moderne de son époque. Selon Boscovich, l'importance d'une théorie philosophique ne peut pas être évaluée au même titre qu'une théorie scientifique. Cette dernière doit être vérifiée par l'expérience, alors que la vérification est tout simplement impossible dans le cas d'une théorie philosophique. Celle-ci se doit simplement d'être construite de manière pertinente et de représenter une potentielle explication du phénomène observé. Cette observation fait écho à ses travaux et aux théories des rationalistes du siècle passé comme Leibniz, Spinoza, Hegel ou Schopenhauer et sera un des éléments déclencheurs de l'avènement du positivisme (Fitzpatrick et Fitzpatrick, 1968).

En bref, au XVIII^{ème} siècle, la notion d'affinité chimique, directement corrélée à l'attraction

macroscopique des substances chimiques entre elles, est largement investiguée et des tables expérimentales sont dressées suite à l'empirisme fructueux de Newton. La notion de particule, issue de l'épicurisme, est préservée et sert d'interprétation microscopique aux phénomènes macroscopiques de miscibilité ou de capillarité. Cependant, l'empirisme se reposant principalement sur l'expérience, les scientifiques ne s'attardent pas sur la rationalisation de cette attraction et l'aspect microscopique est largement négligé. Le XVIII^{ème} siècle n'a donc pas été propice au développement d'une théorie de la nature de la liaison chimique. Suite à l'échec relatif des tables d'affinité, aux théories avant-gardistes de Boscovich et à la réforme complète de la chimie par Lavoisier et ses collègues, la science du XIX^{ème} siècle est prête à accueillir de grandes révolutions et l'apparition de nouveaux concepts.

3.5. XIX^{ème} siècle : les représentations de la liaison chimique avec le positivisme

Le positivisme est né de différents mouvements au sein des sciences sociales du XIX^{ème} siècle et de la philosophie du début du XX^{ème} siècle. L'idée principale de ce mouvement s'incarne dans l'existence d'une méthode scientifique universelle dont les parties théoriques doivent pouvoir se traduire par des observations concrètes. Le rôle de la philosophie est dès lors d'analyser cette méthode afin de la légitimer. De manière globale, le positivisme tire profit du rationalisme et de l'empirisme moderne qui l'ont précédé, en se basant principalement sur

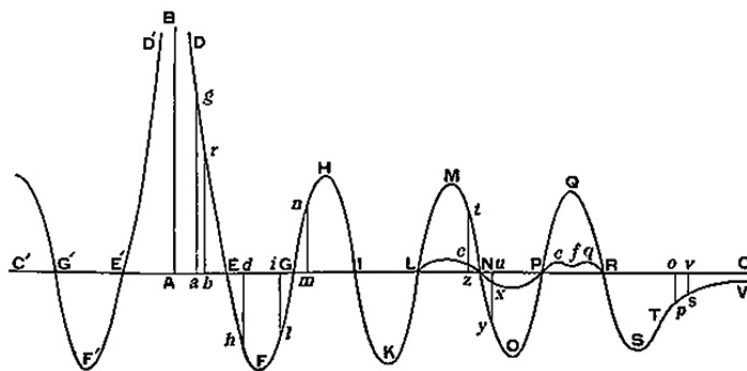
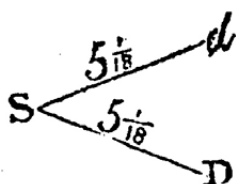


Figure 2. Courbe de la loi unique des forces (Boscovich, 1758).

l'expérience tout en reconnaissant l'importance du raisonnement (Hjørland, 2005).

3.5.1. Début du XIX^{ème} siècle : la théorie atomique de Dalton

La représentation actuelle de la liaison chimique covalente, soit un trait entre deux atomes afin de former une substance chimique, est apparue en 1789 avec les travaux de W. Higgins sur la combinaison de « particules ultimes », présentés dans son livre *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*. De manière plus précise, Higgins développe la loi des proportions multiples, qui s'inscrit parmi les lois des combinaisons proportionnelles (développées par Wenzel, Richter, Proust et Dalton), et l'applique à la notion d'affinité chimique. Il explique ainsi la présence de différents éléments, dans certaines proportions, au sein des composés chimiques : ce travail est à l'origine de la notion actuelle de valence. Higgins représente les substances à l'aide de diagrammes, où des particules ultimes d'éléments sont reliées par des traits, impliquant une certaine affinité entre elles. La Figure 3 illustre le diagramme correspondant à l'acide vitriolique (acide sulfurique) (Sullivan, 1849) :



- S = une particule ultime de soufre.
- d = une particule ultime d'air déphlogistiqué (oxygène).
- D = quantité d'air déphlogistiqué nécessaire en solution.
- $5\frac{1}{18}$ est la quantification de la force entre particules.

Figure 3. Vue comparative des affinités chimiques entre les particules ultimes de soufre et d'air déphlogistiqué (oxygène) au sein de l'acide vitriolique (acide sulfurique) (Higgins, 1789).

Suite aux travaux de Higgins, J. Dalton publie en 1808 son livre *A New System of Chemical Philosophy* qui expose une théorie atomique révolutionnaire. Cet ouvrage propose de conceptualiser les poids des éléments par normalisation

au poids de l'élément le plus léger. De plus, ces « éléments » sont composés de différentes particules associées entre elles dans des proportions simples et définies. Selon cette nouvelle théorie, Dalton suppose donc que les particules s'accrochent directement ensemble, sans pour autant justifier cette liaison. Son approche, focalisée sur les proportions, est basée sur le regroupement successif d'atomes, via des crochets et des creux, afin d'obtenir des atomes d'ordre supérieur :

« 1 atom of A + 1 atom of B = 1 atom of C, binary ;
1 atom of A + 2 atoms of B = 1 atom of D, ternary ;
2 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of E, ternary ;
1 atom of A + 3 atoms of B = 1 atom of F, quaternary ;
3 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of G, quaternary,
&c. &c. » [8] (Dalton, 1808, p. 213).

Lors de sa parution, la théorie atomique de Dalton subit énormément d'opposition de la part des scientifiques. En premier lieu, Higgins réclame le titre de paternité de la théorie, en soulignant que, dans ses essais, Dalton n'utilisait pas le mot « atome » mais toujours la notion de « particule ultime ». Il apparaît cependant que la notion de masse relative à l'hydrogène n'ait pas été approfondie par Higgins (Partington, 1962). Ensuite, de manière plus générale, cette théorie vient poser la question de la réelle existence des atomes. Les scientifiques du siècle passé croyaient en l'existence des atomes car ils permettent de fournir une explication satisfaisante aux phénomènes macroscopiques observés. Cependant, pour les positivistes, l'atome n'est qu'un modèle, une création humaine en soi, permettant d'expliquer certains phénomènes. L'atome peut ne présenter aucune réalité physique, sans pour autant empêcher le modèle descriptif et prédictif de fonctionner.

Malgré ces oppositions, Avogadro publie trois ans plus tard un article qui deviendra célèbre, stipulant que les molécules de gaz sont des « molécules composées », c'est-à-dire des molé-

cules constituées de plusieurs « molécules élémentaires ». Bien que la terminologie associée à l'atome et la molécule ne soit pas encore clarifiée, le travail d'Avogadro vient appuyer la théorie atomique de Dalton et propose une distinction entre ces deux notions.

« [...] c'est de supposer que les molécules constituant d'un gaz simple quelconque [...] ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction »
(Avogadro, 1811, p. 60).

En 1814, le travail de Higgins est recompilé dans son livre *Experiments and Observations on the Atomic Theory and Electrical Phenomena*, où il expose sa théorie en prenant en considération la nomenclature proposée par Lavoisier (1789) et le système symbolique des éléments de Berzélius (1813-1814). Son raisonnement, de nature plus mathématique que chimique, commence en considérant une attraction entre les particules ultimes d'azote (A) et d'oxygène (a), toutes deux s'attirant l'une vers l'autre avec une force de 3. La force totale les unissant est donc quantifiée à 6, comme l'illustre la Figure 4A. Si l'on considère qu'une seconde particule d'oxygène (b) se combine avec l'azote, ce dernier voit alors son affinité divisée entre les deux particules d'oxygène, réduisant la force entre les particules à 4,5 (Figure 4B). En continuant le raisonnement, la force d'union diminue lorsque le nombre de liaisons augmente (Higgins, 1814).

Avec ses diagrammes impliquant des particules ultimes, Higgins tente également d'expliquer un aspect plus réactionnel de la chimie. Il ne faut pas oublier que son modèle représente une force entre deux particules, quantifiant l'affinité chimique existant entre elles. Il interprète donc, entre autres, l'effet de l'acide sulfureux sur le fer comme l'illustre la Figure 5. Le caractère avant-gardiste de son analyse est remarquable puisque, de nos jours, la réaction chimique est bien vue comme la succession de la rupture de liaisons présentes chez les réactifs et de la création de nouvelles liaisons chimiques observées chez les produits.

« S represents a particle of sulphur, O its oxygen united with its usual force. I represents a particle of iron, figure 7 represents its force of affinity to oxygen, and the fraction $1/8$ represents its influence on the sulphur. This shews [...] that the sulphur is influenced with the same force by the particles of iron and oxygen conjointly, which is the power of 7; therefore the oxygen and its sulphur will move with equal speed, and unite to the particle of iron. » [9] (Higgins, 1814, p. 79-80).

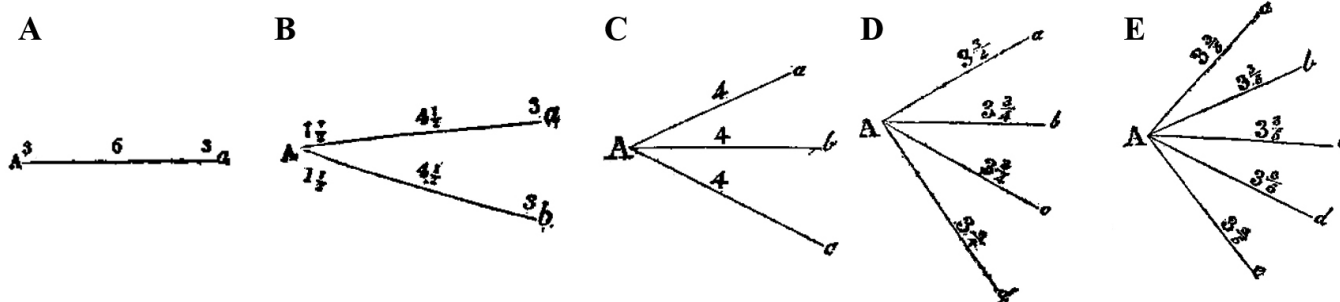


Figure 4. Force entre une particule ultime d'azote (A) et une ou plusieurs particules ultimes d'oxygène (A, B, C, D, E) (Higgins, 1814).

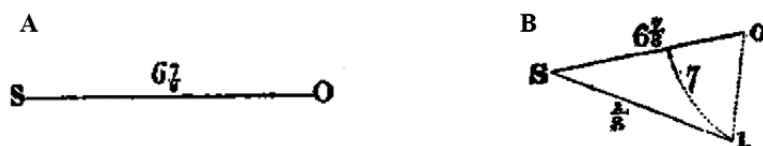


Figure 5. (A) Force entre les particules ultimes de soufre *S* et d'oxygène *O* présent au sein de l'acide sulfureux. (B) Effet de l'acide sulfureux sur le fer *I* (Higgins, 1814).

3.5.2. Début du XIX^{ème} siècle : le dualisme électrochimique de Berzélius

Les premières notions associées à la liaison chimique ionique sont apparues simultanément aux travaux de Higgins, Dalton et Avogadro, suite au développement de l'électrolyse et aux découvertes électrochimiques subjacentes. Grâce à cette technique expérimentale, Berzélius et Hisinger publient en 1803 des articles stipulant que les sels des métaux alcalins et alcalino-terreux peuvent être décomposés par le courant électrique en solution aqueuse, l'acide et la base du sel migrant séparément vers une électrode. Ces observations expérimentales poussent alors les scientifiques à considérer une interaction électrostatique entre les atomes. En 1806, Davy complète ces observations en théorisant l'affinité chimique dans son mémoire *On Some Chemical Agencies of Electricity*. Selon lui, l'affinité chimique correspond à une action électrique entre les particules : les corps admettant une certaine affinité possèdent des électrisations opposées.

« Amongst the substances that combine chemically, all those, the electrical energies of which are well known, exhibit opposite states [...] and supposing perfect freedom of motion in their particles or elementary matter, they ought, according to the principles laid down, to attract each other in consequence of their electrical powers. »
[10] (Davy, 1806, p. 39).

Berzélius admire le travail de Davy mais reste conscient que sa théorie est difficilement compatible avec celle de Dalton. Il n'est cependant pas opposé au concept d'atome et va dès lors

développer sa propre théorie souvent référencée comme étant le « dualisme électrochimique », en s'inspirant des travaux de Davy et Dalton. Selon Berzélius, les atomes des éléments possèdent deux pôles électriques mais d'intensités différentes. Chaque particule admet donc une charge plus ou moins prédominante selon ce rapport d'intensité. La combinaison chimique de deux atomes résulte d'une superposition des pôles de charge contraire, mais celle-ci ne va pas forcément mener à une neutralisation : de multiples combinaisons successives peuvent être nécessaires, ce qui explique les combinaisons d'ordre multiple. Grâce à la théorie électrochimique dualiste, Berzélius propose également une explication des réactions acide-base. En effet, la liaison soufre-oxygène correspond à la combinaison de deux atomes fortement électronégatifs. Cette combinaison présente par conséquent un large excès d'électricité négative, justifiant ainsi l'acidité observée de certaines molécules comme l'acide sulfurique ou l'acide sulfureux. A l'opposé, les bases sont très souvent composées d'un oxygène associé avec un élément fortement électropositif. Puisque les métaux alcalins sont reconnus comme étant les éléments les plus positifs, les bases qui leur correspondent sont par conséquent les plus fortes, admettant un excédent d'électricité positive. L'action d'un acide sur une base correspond donc à une attraction entre charges globalement opposées (Brunold, 1930).

3.5.3. Début du XIX^{ème} siècle : l'opposition au dualisme électrochimique

A la fin du XVIII^{ème} siècle, Lavoisier observe que la plupart des substances végétales sont composées de carbone, d'hydrogène et d'oxygène. Il émet alors l'hypothèse que l'oxygène permet de

lier l'hydrogène et le carbone, de sorte à former un « radical composé ». Il expose ainsi une multitude de radicaux organiques de différentes natures et avec des éléments en différentes proportions. Berzélius va adapter cette vision à sa théorie du dualisme électrochimique : le radical est composé d'une partie électronégative (l'oxygène, le soufre, le chlore, etc.) et d'une partie électropositive (la partie hydrocarbonée). Avec cette interprétation, Berzélius a comme objectif de réunir les composés minéraux (composés d'ions positifs et négatifs) avec les composés organiques (composés de radicaux électropositifs et électronégatifs), rendant dès lors son dualisme électrochimique applicable à toutes les substances chimiques (Wurtz, 1868).

Par la suite, Dumas observe dans son mémoire le comportement étrange du chlore à pouvoir s'emparer de l'hydrogène de certains corps, et de le remplacer, atome par atome. Il analyse plus en profondeur ce comportement dans *Note sur la constitution de l'acide acétique et de l'acide chloracétique*, paru en 1839. Dumas explique que le chlore décompose l'acide acétique sous l'influence de la lumière solaire, pour former un nouvel acide qu'il nomme acide chloracétique. Or, si le chlore, élément électronégatif, est capable de remplacer l'hydrogène, élément électropositif, la théorie du dualisme électrochimique est prise en défaut. Il faut cependant savoir que Berzélius reste fidèle à sa théorie et continue à la défendre malgré l'avènement d'autres théories concurrentes. En outre, dans son mémoire, Dumas souligne de nombreux points communs entre l'acide acétique et l'acide chloracétique : ils appartiennent au même « type chimique » $A^8B^8C^4$ et présentent les mêmes caractéristiques chimiques en présence d'un alcali. Il étend ces observations en qualifiant le chloroforme comme équivalent chloré du gaz de formule C^4H^8 (Dumas, 1839).

Les observations de Dumas, confirmées par la suite grâce aux travaux de Laurent, ont donné naissance à de nombreuses théories de chimie organique du XIX^{ème} siècle (la théorie des substitutions, la théorie des types chimiques, la théorie des radicaux polyatomiques, etc.) pour finalement mener à une classification des substances organiques (Wurtz, 1868). Il est ainsi intéressant de noter que

la théorie électrochimique de Berzélius, fondée sur l'apparition et le développement de l'électrochimie et de l'étude de composés minéraux, a été prise en défaut dans le domaine de la chimie organique avec les expériences de Dumas. Les théories suivantes ont été fondées afin de prédire la réactivité chimique, sans pour autant fournir une réelle explication, c'est-à-dire une alternative à la force électrique entre les atomes.

3.5.4. Fin du XIX^{ème} siècle : la valence et la formule moléculaire

Au cours du développement des différentes théories, la chimie du début du XIX^{ème} siècle présente deux problèmes majeurs : l'élucidation de la structure moléculaire et la détermination précise de la masse atomique. En effet, concernant la structure moléculaire, Wöhler, Liebig et Berzélius ont déjà rencontré plusieurs fois le cas de composés organiques présentant la même formule empirique mais exhibant des propriétés bien différentes (Berzélius (1831) est même à l'origine du terme « isomère » pour les qualifier) comme l'acide cyanique (HOCN) et l'acide fulminique (HCNO). A l'inverse, Dumas a démontré que deux composés différents, comme l'acide acétique et l'acide chloracétique, peuvent présenter des propriétés semblables malgré leur formule empirique distincte. En outre, la masse atomique est également problématique car les valeurs employées n'étaient pas constantes selon la théorie considérée. Dès lors, la variabilité des théories structurales et l'inconsistance des masses atomiques mènent à une multitude de formules possibles pour une même substance chimique. En 1861, Kekulé recense jusqu'à 19 formules différentes associées à l'acide acétique (Kekulé, 1861).

En 1858, Cannizzaro présente les prémisses d'une solution à ces problèmes. Il observe que chaque radical constituant une molécule présente une certaine « saturation » qui lui est propre. Cannizzaro propose de quantifier la saturation d'un radical en fonction du nombre d'atome d'hydrogène ou d'halogène nécessaire afin de le remplacer au sein de la molécule : sans le nommer explicitement, le concept de valence est amorcé.

« Those electro-negative radicals which form a molecule with a single atom of hydrogen are monatomic; those which combine with 2 of hydrogen are biatomic, and so on. Conversely, the electro-positive radicals are monatomic if they combine with a single atom of halogen, biatomic if they combine with 2. » [11]

(Cannizzaro, 1911 [1^{ère} éd. 1858], p. 37).

Suite à la notion présentée par Cannizzaro, les scientifiques de l'époque vont s'atteler à développer un système efficace de représentation moléculaire. Un résumé exhaustif du travail de ces scientifiques au cours de cette période a été proposé par H.S. Mason (1943) et permet d'obtenir des informations supplémentaires aux points principaux exposés ci-après. La palme du premier scientifique ayant proposé une structure moléculaire, c'est-à-dire une représentation graphique des interactions entre atomes composant une substance chimique, revient à Couper avec sa publication *Sur une nouvelle théorie chimique*, en 1858. Couper s'inspire de la classification et de la représentation des substances chimiques proposées par Gerhardt (1844, 1860), en ajoutant des traits pleins afin de

représenter « l'affinité » entre les paires d'atomes (Figure 6A). En 1861, Kekulé publie le premier volume de *Lehrbuch der Organischen Chemie* où il présente ses formules « saucisses », établies afin de faciliter la compréhension de la réactivité des substances chimiques (Figure 6B). Ces dernières sont représentées en différentes parties sécables selon le type de réaction qu'elles subissent. Kekulé a cependant conscience que cette formule ne rend pas compte de la position et de la connectivité réelles des atomes dans l'espace. Inspiré par les nouveaux principes exposés par Kekulé et Couper, Loschmidt publie son ouvrage *Chemische Studien* en 1861. Les atomes sont cette fois représentés par des cercles de différentes tailles et formes (Figure 6C). En outre, la double et la triple liaison sont prises en considération et indiquées pour la première fois d'une manière similaire à celle employée de nos jours. Cependant, le scientifique ayant finalement établi la représentation moléculaire correspondant à la formule développée plane actuelle est sans doute Brown dans son article *On the Theory of isomeric Compounds*, publié en 1865 (Figure 6D). Les atomes sont ici représentés par des petites sphères incluant la symbolique de Berzélius afin de les différencier.

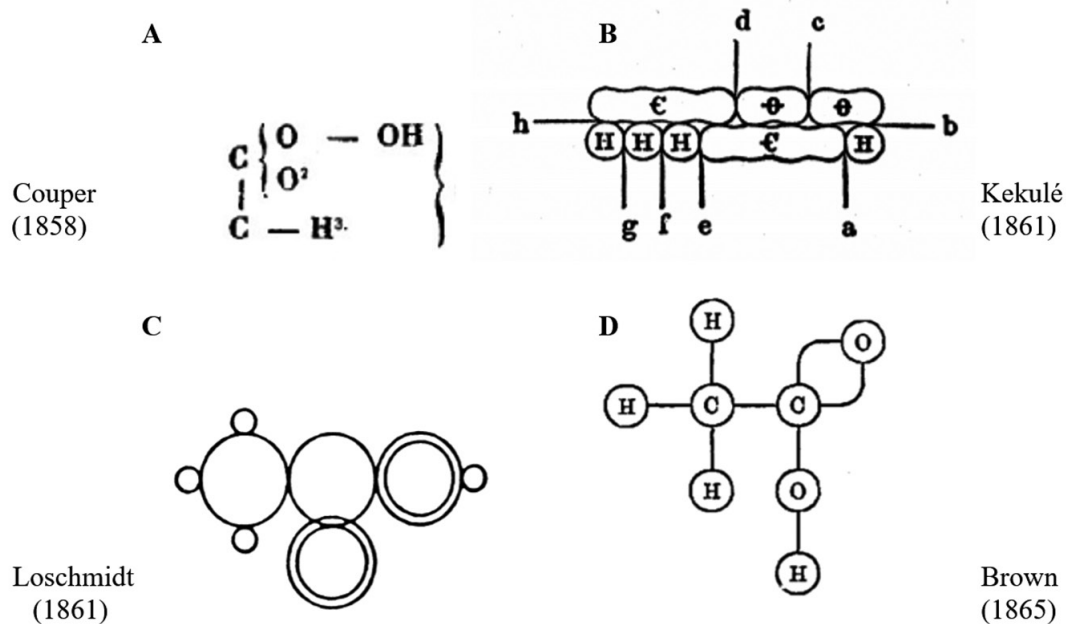


Figure 6. (A) Structure moléculaire de l'acide acétique par Couper en 1858. (B) Formule « saucisse » de l'acide acétique par Kekulé en 1861. La rupture *ab* se réalise lors de la formation de sel et d'ester, la rupture *bc* lors de la formation de l'acide thioacétique, l'action du chlorure de phosphore cause la substitution du O et H vers *ac*, la formation de l'acétonitrile implique *ad*, les réactions menant à la formation de composés méthylés implique la position *ed*, l'action du chlorure et du bromure affecte la position *hg*. (C) Structure moléculaire de l'acide acétique par Loschmidt en 1861. Les grands cercles représentent les atomes de carbone, les petits cercles ceux de l'hydrogène et les doubles cercles ceux de l'oxygène. (D) Structure moléculaire de l'acide acétique par Brown en 1865.

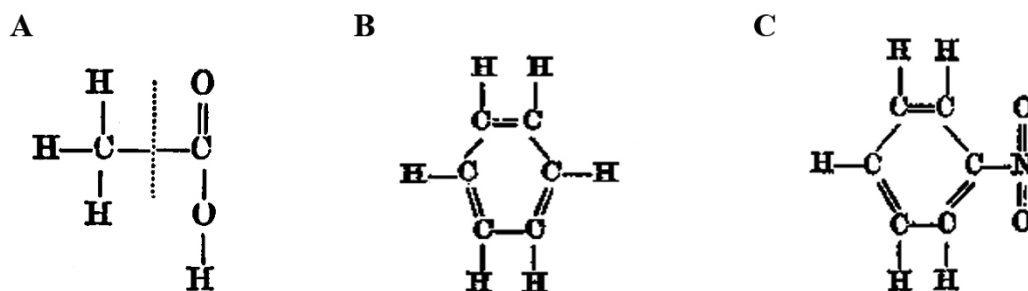


Figure 7. Formule développée de l'acide acétique (A), du benzène (B) et du nitrobenzène (C) par Frankland (1872).

La première définition formelle du concept de liaison chimique est apparue pour la première fois en 1866 dans l'article de Frankland *Contributions to the Notation of Organic and Inorganic Compounds*. Le terme « liaison » (*bond*) est pour la première fois utilisé, ce qui fait de Frankland le père officiel du terme « liaison chimique ». De plus, il adopte dans son travail les poids atomiques encore employés aujourd'hui. Il est tout à fait intéressant de noter que Frankland réintroduit ici la question de la nature de la force agissant entre les atomes. Puisque la théorie électrochimique de Berzélius semble dépassée concernant les composés organiques, Frankland revient aux origines, en admettant l'hypothèse qu'il s'agit vraisemblablement d'une force newtonienne attractive. En outre, Frankland publie la même année son livre *Lecture Notes for Chemical Students* où il expose de nombreuses structures et formules développées de composés organiques, classifiées en différents radicaux et différents groupements chimiques. Dès la seconde édition de son livre, parue en 1872, Frankland utilise la représentation moléculaire de Brown en supprimant le cercle, pour ne finalement garder que le symbole associé à chaque atome. Il s'agit d'une représentation parfaitement identique à celle employée actuellement (en excluant l'angle des liaisons), comme l'illustre la Figure 7.

« *By the term bond, I intend merely to give a more concrete expression to what has received various names from different chemists, such as an atomicity, an atomic power, and an equivalence. A monad is represented as an element having one bond, a dyad as an element possessing two bonds, &c. It is scarcely necessary to*

remark that by this term I do not intend to convey the idea of any material connection between the elements of a compound, the bonds actually holding together the atoms of a chemical compound being, in all probability, as regards their nature, much more like those which connect the members of our solar system. » [12]
(Frankland, 1866, p. 377-378).

En bref, durant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, les scientifiques font face au problème d'inconsistance des poids atomiques et d'une pléthore de théories potentiellement pertinentes, afin de décrire les substances chimiques. Il en résulte une multitude de formules possibles pour une seule et même substance chimique. À la manière de Lavoisier et de ses collègues en 1789 en réponse aux écrits ésotériques des alchimistes, une réunion internationale des chimistes, connue sous le nom de « congrès de Karlsruhe », se déroule en septembre 1860 afin de réformer les concepts chimiques. Les notions d'atome, de molécule, d'équivalence, d'atomicité et de basicité y sont clairement définies. De plus, la plupart des scientifiques de ce congrès conçoivent une manière universelle de représenter les substances chimiques, en développant le concept de valence (Kekulé emploie la première fois le mot allemand *valenz* en 1868). L'existence réelle des atomes, des molécules et de la liaison chimique reste discutée par les positivistes et le développement des théories concernant les substances chimiques sont essentiellement issues de problèmes posés par l'expérience (par exemple, comprendre et prédire la réactivité chimique ou le comportement des gaz). Par conséquent, ces théories, exceptée celle de Berzélius, ne s'attardent pas

sur la nature de la liaison chimique. Elles s'accompagnent par contre de représentations audacieuses et multiples, supportées par l'apparition du problème de l'isomérisation. Bien que la naissance du concept de liaison chimique intramoléculaire ait manifestement eu lieu durant la seconde moitié du XIX^{ème} siècle, sa nature (sub)microscopique demeure nébuleuse.

3.5.5. Fin du XIX^{ème} siècle : l'ion et l'électron

Le développement de l'électrochimie n'a pas eu la théorie de Berzélius comme unique conséquence. En 1834, Faraday étudie l'électrolyse et nomme « ions » les espèces migrant vers les électrodes et permettant le passage du courant dans un milieu aqueux, en s'inspirant du mot grec *ión* (signifiant « qui va »). Grandement inspiré par le travail de Faraday, Helmholtz propose une nouvelle interprétation de ses travaux en 1881, dans *The Modern Development of Faraday's Conception of Electricity*. Dans cet écrit, Helmholtz anticipe le concept d'électron en discutant de particules élémentaires (positives ou négatives) comme étant des « atomes d'électricité ». En outre, il étend les observations de Faraday sur les électrolytes pour souligner que la décomposition en ions permettant le passage du courant, sous l'effet d'un champ électrique, devrait être valable pour toutes les substances chimiques dans une certaine mesure.

En 1883, Arrhenius présente son mémoire *Recherches sur la Conductibilité Galvanique des Electrolytes* où il explique que l'ion est un atome supportant une certaine charge, positive ou négative. De plus, il décrit la nature purement électrostatique des liaisons au sein d'un sel, justifiant dès lors que celui-ci se dissout dans l'eau, et ce même sans l'application d'un champ électrique. Cependant, il fallut attendre le développement de la diffraction aux rayons X et l'analyse de divers cristaux de sel en 1914 pour confirmer la vision d'Arrhenius.

« Si une action chimique se fait entre le solide et le liquide à la manière d'une décomposition double, par laquelle les ions

de l'électrolyte fluide sont séparés, il faut aussi admettre que le solide lui-même a ses particules constituées de deux ions qui ont une certaine liberté entre eux dans leurs mouvements. »

(Arrhenius, 1884, p. 58).

Suite à ses travaux sur les rayons cathodiques, Thomson conceptualise l'électron en 1897. Il s'agit d'un événement majeur qui va modifier les mentalités quant à la nature des forces d'attraction, autant inter- qu'intramoléculaires. En effet, il propose que la liaison chimique pourrait être de nature électrostatique. En plus de fournir une nouvelle proposition de modèle atomique, le travail de Thomson va grandement contribuer au développement de la notion contemporaine de valence par la suite.

« In the molecule of HCl, for example, I picture the components of the hydrogen atoms as held together by a great number of tubes of electrostatic force; the components of the chlorine atom are similarly held together, while only one stray tube binds the hydrogen atom to the chlorine atom. » [13]
(Thomson, 1897, p. 312).

La découverte de l'électron va provoquer un regain d'intérêt des scientifiques du XX^{ème} siècle envers la nature de la liaison chimique et l'hypothèse d'une force électrostatique entre les atomes est dès lors étudiée en profondeur, ce qui mènera à des avancées majeures concernant les liaisons chimiques ioniques, intermoléculaires et covalentes.

3.6. XX^{ème} siècle : les théories modernes de la liaison chimique

Au cours du XX^{ème} siècle, deux courants épistémologiques compatibles se développent : le constructivisme et le réalisme. Le constructivisme est un mouvement philosophique qui tend à remettre en question l'objectivité de la connaissance. En effet, les mesures sont prises dans un certain contexte et l'homme est donc le générateur de ce contexte. La réalité observée est construite d'un point de vue social. Ainsi, chaque scientifique se doit de construire ses propres

connaissances et l'expérience permet de vérifier la cohérence intrinsèque de cette construction. Bien qu'actuellement moins présente en sciences, cette philosophie est restée extrêmement importante en philosophie et en didactique, où l'élève est au cœur de son apprentissage et doit développer et organiser ses propres connaissances. Le réalisme, quant à lui, est un courant qui s'oppose au positivisme dans le sens où les modèles scientifiques sont cette fois vus comme une approximation d'une réalité objective immuable. L'homme n'est ici plus l'acteur de la connaissance mais un opérateur d'informations. Le réalisme reconnaît la complémentarité de différentes approches afin d'acquérir de la connaissance, avec la réplification comme clé de la précision (Mir et Watson, 2001). En se focalisant sur la chimie, l'avancée des techniques expérimentales a permis d'analyser avec de plus en plus de précision les molécules et atomes. La conséquence naturelle de ces nouvelles postures consiste en un regain d'intérêt afin d'étudier la réalité qui se cache derrière les modèles scientifiques. Le réalisme consiste donc en un terreau tout à fait fertile en vue de théoriser la nature de la liaison chimique, conceptualisée et schématisée au cours du XIX^{ème} siècle.

3.6.1. Début du XX^{ème} siècle : la formule de Lewis

En 1893, Werner publie son article *Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen* dans lequel il s'intéresse aux ions métalliques et à leurs liaisons particulières. Il propose une théorie qui sera à l'origine de la chimie de coordination et qui établit un lien entre la chimie minérale (étudiée par Berzélius, Faraday, Arrhenius, etc.) et la chimie organique (étudiée par Kekulé, Couper, Frankland, etc.). Werner, qui se situe entre ces deux mondes, a conscience que l'interaction électrostatique des ions n'est pas de même nature que la liaison chimique proposée par Frankland. Il est donc le premier à proposer une distinction entre ces liaisons en introduisant les notions de valence primaire et de valence secondaire.

Suite aux travaux de Mendeleev et Werner, Abegg publie en 1902 son article *Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen*, dans

lequel il reprend la problématique de la valence et de la périodicité tout en réactualisant le dualisme électrochimique de Berzélius. Abegg propose alors la loi qui portera son nom, en considérant que la plupart des éléments sont capables d'exprimer une valence électropositive et électronégative maximales de sorte que la somme (en valeur absolue) des deux valences soit toujours égale à huit. En 1904, Abegg étend sa théorie et la justifie en associant la contravalence comme étant le « nombre de points d'attaque » des électrons et la valence comme étant le nombre d'électrons maintenus. Par exemple, le soufre fait partie de la famille des sulfurides : cet élément admet par conséquent une valence normale de -2 (au sein de la molécule H_2S) et une contravalence de +6 (au sein de la molécule H_2SO_4). Il faut cependant noter que les éléments alcalins, terreux et alcalino-terreux n'expriment pas leur contravalence, soulignant les limites de cette théorie (Jensen, 1984).

Après de nombreuses années de travail et de réflexion sur l'atome, la valence et la liaison chimique, Lewis publie en 1916 un article central concernant ce dernier concept : *The Atom and the Molecule*. Dans cet article, inspiré par la loi d'Abegg, Lewis établit le modèle de l'atome cubique. Ce modèle a pour but de tenir compte de la valence des éléments, en soulignant que ces derniers tendent tous à adopter la structure cubique complète des gaz rares (composée de huit électrons de valence). Il est le premier à proposer une distinction nette entre deux types de liaisons chimiques : la liaison polaire de transfert d'électrons typique des sels ioniques et une sorte de liaison non polaire représentée par un trait de valence, au sein de la chimie organique structurale. Comme l'illustre la Figure 8, Lewis exploite son modèle de l'atome cubique afin de justifier les liaisons chimiques et d'expliquer la différence entre les composés ioniques polaires et organiques non polaires. Directement issu de ce modèle, Lewis représente les éléments et molécules en fonction des électrons de valence qui leurs sont associés.

Bien que Lewis ne soit pas le premier à concevoir la liaison chimique comme étant issue d'un partage d'électrons entre les éléments impliqués, sa théorie est la première à proposer un nombre

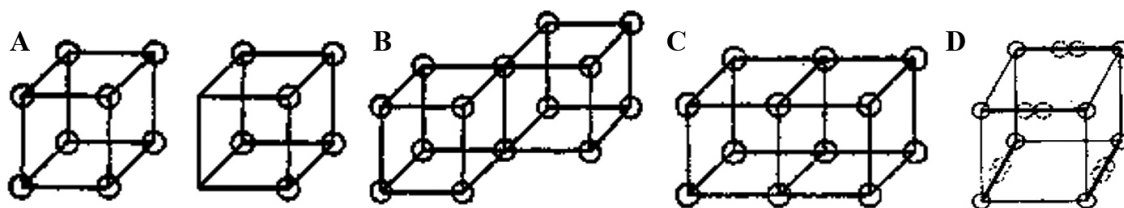


Figure 8. Modèle de l'atome cubique de Lewis en 1916. (A) Représentation de l'interaction ionique comme étant un transfert d'électron d'un cube à l'autre sans partage d'arête (B) Représentation de la simple liaison correspondant au partage d'une arête du cube via deux électrons (C) Représentation de la double liaison correspondant au partage d'une face du cube. (D) Pour expliquer la triple liaison, Lewis est obligé de proposer une toute nouvelle conception de l'atome cubique en considérant une relocalisation des électrons. Selon ce modèle, une simple liaison correspond au partage d'un sommet, une double liaison au partage d'une arête et la triple liaison au partage d'une face (Lewis, 1916).

d'électrons associés à la liaison chimique simple, à savoir deux électrons. De plus, Lewis n'était pas le seul à concevoir la nécessité de distinguer deux types de liaisons chimiques selon la polarité du composé formé. En effet, Kossel publie *Über Molekülbildung als Frage des Atombaus*, également en 1916, qui correspond à un article majeur concernant le développement de la notion de liaison chimique (surtout ionique). Entre autre, Kossel développe, à la fin de son article, un modèle de la liaison chimique qui sera à l'origine de la conception de continuum entre la liaison chimique purement ionique et la liaison de valence des composés apolaires. Il propose que les huit électrons de valence se disposent en anneau (Figure 9A). La position de l'anneau est déterminée par l'électro-négativité relative de deux atomes partageant une liaison. Lorsque ceux-ci présentent une grande différence d'électronégativité, les électrons de valence sont localisés proches de l'élément le plus électro-négatif et la liaison est fortement polarisée (Figure 9B). A l'inverse, lorsque l'électro-négativité des éléments est proche ou identique, les électrons de valence se retrouvent à équidistance des éléments et la liaison est par conséquent non-polarisée (Figure 9C).

3.6.2. Moitié du XX^{ème} siècle : l'interprétation quantique de Pauling

La théorie de Lewis, bien que simple et pratique, admet de nombreuses limites (certaines molécules étaient difficilement justifiables avec le modèle de l'atome cubique) et il n'était pas possible d'expliquer la distribution cubique des électrons avec les règles bien connues de l'électrostatique. Les influences réalistes ont donc poussé certains scientifiques à refuser les modèles qui n'étaient pas applicables pour décrire la réalité physique sous-jacente.

Au début des années 1920, la notion de spin se développe malgré la difficulté de son interprétation. Pauli introduit les notions théoriques associées au spin de l'électron en 1925, conduisant à l'expression de son principe d'exclusion. En 1927, Hund continue les recherches sur le spin et publie une série de règles qui portent désormais son nom. Suite à la publication de Schrödinger mettant en avant sa célèbre équation, les premières descriptions purement quantiques de la liaison chimique voient le jour, notamment avec l'article *Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik* d'Heitler et London. Bien que cette première description

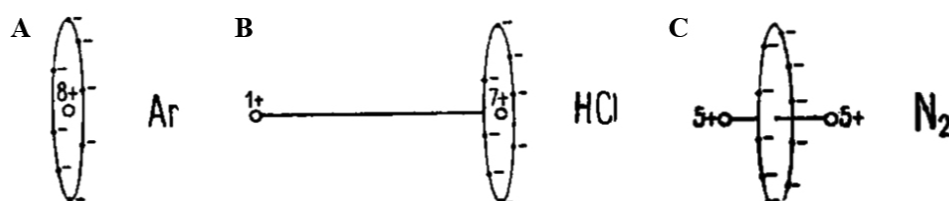


Figure 9. Représentation (A) de l'atome d'argon (B) de la molécule d'acide chlorhydrique et (C) de la molécule de diazote par Kossel (1916).

mathématique soit valable uniquement pour les plus petits éléments, celle-ci marque la naissance de la théorie de la liaison covalente. Suite à l'apparition des premières approximations de l'équation de Schrödinger (Brillouin-Kramers-Wentzel en 1926, Born-Oppenheimer en 1927, etc.), la théorie des orbitales moléculaires va aussi apparaître, fondée par Lennard-Jones en 1929, suite à son article *The Electronic structure of some diatomic molecules* et aux travaux subséquents de Hund, Mulliken et Slater. Ces scientifiques marquent une étape essentielle dans la description quantique des liaisons covalentes en introduisant une approximation de la combinaison linéaire des orbitales atomiques, afin de définir quantitativement les orbitales moléculaires (Hall, 1991).

En assistant à l'avènement de la mécanique quantique afin de décrire la liaison chimique, Pauling a conscience de la possibilité de concilier la théorie de Lewis avec cette toute nouvelle approche. Il publie alors une série d'articles entre 1928 et 1933, et les conclusions tirées sont synthétisées dans son livre *The Nature of the Chemical Bond*, publié en 1939. En tenant compte du modèle atomique de Bohr, de la théorie de Lewis et de la description quantique de la liaison chimique, Pauling interprète l'atome comme un noyau positif admettant une densité électronique définie par la fonction d'onde des électrons. La liaison covalente est alors conceptualisée comme étant une superposition d'orbitales atomiques issue d'une interférence constructive entre les électrons. Il s'agit assurément d'une publication phare, définissant l'ensemble des concepts encore employés aujourd'hui pour enseigner la liaison chimique.

3.6.3. Fin du XX^{ème} siècle : les développements de la liaison chimique computationnelle

Suite à l'ensemble du travail de Pauling, deux théories de la liaison covalente vont se développer parallèlement à la progression des capacités calculatoires computationnelles : la théorie de la liaison de valence et la théorie des orbitales moléculaires. Ces deux théories sont complémentaires et possèdent des applications préférentielles propres. Cependant, quelle que soit la théorie considérée, la notion de

fonction d'onde a révolutionné la vision de la liaison chimique, comme le souligne Coulson dans *The Contributions of Wave Mechanics to Chemistry* en 1955. Dans cet article, il offre une rétrospective de la notion de liaison chimique covalente :

« *it had become clear that all chemical problems could be expressed as the solution to a certain appropriate differential wave equation. But the equation cannot be rigorously solved - not even for atomic helium. [...] we have the picture of a cloud of negative electronic charge; this cloud whose density is simply related to the wave function, spreads out over the bond, embracing both nuclei. We might say that the description of a bond is essentially the description of the pattern of the charge-cloud. [...] As there are only two values for the spin variable, this restricts the normal chemical bond to two electrons.* » [14]

(Coulson, 1955, p. 2069-2070).

On peut également remarquer dans cet article que Coulson avait une vision constructiviste de la liaison chimique. En plus d'être un concept impossible à quantifier mathématiquement, elle n'a, selon lui, aucune réalité physique :

« *I described a bond, a normal simple chemical bond; and I gave many details of its character [...] Sometimes it seems to me that a bond between two atoms has become so real, so tangible, so friendly that I can almost see it. And then I awake with a little shock: for a chemical bond is not a real thing: it does not exist: no-one has ever seen it, no-one ever can. It is a figment of our own imagination.* » [15]

(Coulson, 1955, p. 2084).

La description de la liaison chimique devient dès lors purement quantique et mathématique, les calculs devenant de plus en plus précis au fur et à mesure du progrès technologique. Encore de nos jours, cette méthode reste la plus rigoureuse et fiable pour expliquer différents phénomènes chimiques. Il faut cependant remarquer que certains scientifiques vont s'atteler à décrire le nuage

électronique de la liaison chimique sous un autre angle d'attaque (théorie VSEPR ou théorie de la topologie quantique).

3.7. XXI^{ème} siècle : les premières observations « directes » de la liaison chimique

L'ensemble des théories contemporaines de la liaison chimique ont été développées durant le XX^{ème} siècle et cela s'explique, outre les tendances philosophiques favorables, par le développement de certaines techniques expérimentales très importantes comme la diffraction aux rayons X et la microscopie électronique. En effet, les avancées technologiques ont permis d'étayer les théories et d'inspirer les scientifiques avec, notamment, la mise en évidence par imagerie de la molécule, de l'atome, de l'électron, etc. Suite au développement des technologies, de nombreuses caractéristiques associées à la liaison chimique ont pu être détectées, jusqu'à finalement pouvoir observer « directement » la liaison chimique. La Figure 10 témoigne que la liaison chimique n'est plus seulement une théorie ou un concept, elle fait désormais entièrement partie du champ des phénomènes observables. Cependant, malgré ces avancées technologiques remarquables, il n'existe pas de consensus (scientifique ou philo-

sophique) concernant la réalité sous-jacente à ces images, et ce même si le réalisme semble s'imposer comme la philosophie dominante actuelle, au sein des scientifiques et de certains philosophes. Ian Hacking affirme par exemple que les entités observables au microscope doivent être considérées comme étant réelles, et que cela peut être montré concrètement grâce à l'expérience : il est en effet possible d'interagir directement avec l'objet analysé, se traduisant par une modification de l'image finalement obtenue (Hacking, 2004). Toutefois, les scientifiques et philosophes constructivistes soulignent que ces images sont élaborées par l'observateur utilisant des instruments conçus dans l'objectif bien précis d'acquiescer lesdites images. Ces dernières perdent donc leur aspect universel et ne correspondraient pas à la réalité cachée derrière le concept de liaison chimique.

4. Conclusions

Le voyage temporel ayant pris fin, il est dès lors possible de relever certains facteurs essentiels associés aux découvertes précédemment exposées, et de tirer certaines conclusions générales concernant le développement scientifique, dans l'objectif final de décrire la nature le plus fidèlement possible.

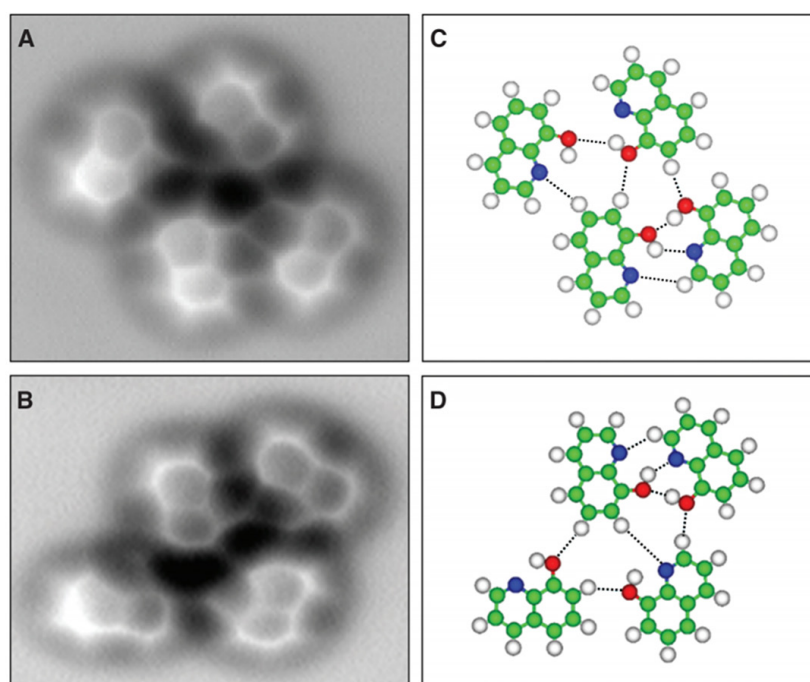


Figure 10. (A et B) Images au microscope à force atomique des liaisons intermoléculaires et intramoléculaires d'un agrégat de 8-hydroxyquinoléine assemblé sur une surface de cuivre et (C et D) structures moléculaires théoriques correspondantes (Zhand *et al.*, 2013).

Premièrement, il semble que l'imagination, véritable moteur dans le travail scientifique de l'Antiquité à nos jours, constitue le facteur central du développement scientifique. Des représentations des atomes crochus de Lucrèce aux liaisons « saucisse » de Kekulé, des interactions à distance de Newton aux forces de Higgins, des nœuds de Bosovich aux tubes de Thomson, on ne peut que s'extasier devant la force de propositions de nos glorieux aînés. Bien entendu, un tri doit être réalisé au sein de ces idées. Certaines d'entre elles sont en effet perçues de nos jours, à juste titre, comme étant au mieux obsolètes, ou au pire complètement fantaisistes. L'un des meilleurs outils à disposition pour faire ce tri est la méthode scientifique, qui joue le rôle d'un véritable filtre et sélectionne, entre ses mailles resserrées, les meilleures idées, c'est-à-dire les propositions les plus vraisemblables en l'état actuel des connaissances et jusqu'à preuve du contraire.

Deuxièmement, il paraît évident que le développement de ces nouvelles idées novatrices requiert une certaine créativité langagière, afin de les dépeindre avec des mots permettant de communiquer de manière précise et exacte. Affinité élective, attraction quasi-magnétique, valence et contravalence, superposition d'orbitales atomiques, la liaison chimique n'a cessé d'être directement ou indirectement nommée, dénommée, re-nommée, pour finalement atteindre la renommée qui est la sienne. Les scientifiques doivent maîtriser le langage précis associé à chaque concept et à ce qu'il renvoie, afin de les organiser au mieux sous forme de théorie et de pouvoir en modifier les frontières de manière pertinente au gré des avancées scientifiques. Cette passion pour la langue est d'ailleurs l'une des caractéristiques des chimistes, le cours de chimie étant souvent considérée en didactique des sciences comme un cours de langues à part entière (Laszlo, 1993).

Après l'imagination et la communication des idées novatrices, le troisième facteur important est l'application concrète. En effet, la plupart des grandes découvertes s'accompagnent de progrès technologiques (électrolyse, diffraction aux rayons X, imagerie de force atomique, etc.), permettant d'étendre le champ des phénomènes observables et l'émergence de nouveaux concepts, pouvant

mener par la suite à de nouvelles découvertes. Ce facteur vient donc compléter ce cercle vertueux, toujours en cours aujourd'hui, permettant le développement scientifique.

Un dernier facteur non négligeable englobe et influence les trois autres précédemment cités. Il s'agit du contexte, au sens large (social, culturel, économique, etc.), dans lequel prennent place l'imagination, la communication et l'application de ces idées novatrices. Une étude approfondie de ce contexte au cours des différentes époques constitue l'essence même de l'histoire des sciences. Dans notre étude, ce dernier facteur a été pris en compte en se limitant aux courants épistémologiques principaux précédemment cités. Il est intéressant de souligner que la cohabitation de différents courants épistémologiques, parfois conflictuelle, contribue activement au développement scientifique : les travaux de Lémery, principalement basés sur l'empirisme, ou ceux de Bosovich, aux tendances rationalistes, étaient tous deux en opposition au courant majoritaire de leur époque respective. La divergence d'opinion philosophique entretient une large variété de point de vue et génère des idées qu'il serait dommage de négliger.

Ce voyage temporel à la recherche des origines du concept de liaison chimique présente au moins un intérêt épistémologique majeur, au-delà du sujet en lui-même : il permet de souligner que le scientifique doit sans cesse allier imagination et contraintes, inventions terminologiques et remobilisation de termes conventionnels, raisonnements logiques et expériences concrètes. Il doit, pour être efficace, compter sur des fondations solides tout en interrogeant sans cesse leur stabilité, prévoir l'issue d'une expérience tout en étant capable de prendre en compte un résultat surprenant, utiliser rigoureusement un vocabulaire fixé tout en forgeant de nouveaux concepts incarnés dans de nouveaux mots. Guidé par des contraintes concrètes, le scientifique cadre ainsi tout autant son imagination qu'il n'est guidé par son imagination quand il fixe de nouvelles contraintes. C'est sans doute pour cette raison que la liaison chimique restera sans doute un objet au milieu du gué, un objet virtuel et réel à la fois, construit pour ressembler à une réalité en soi, dont le scientifique se doit de croire en l'existence.

Notes

- [1] « [...] interaction durable entre atomes, ions ou molécules permettant la formation de composés chimiques ».
- [2] « [...] phénomène physique à l'origine des substances chimiques consistant à l'attraction des atomes les uns avec les autres via le partage ou l'échange d'électrons ou encore via des forces électrostatiques ».
- [3] « Lorsque l'action des forces entre deux atomes ou un groupe d'atomes mène à la formation d'une entité moléculaire stable et indépendante, une liaison chimique est considérée comme existante entre ces atomes. [...] La notion de liaison chimique ne doit pas seulement être attribuée aux liaisons covalentes orientées caractéristiques des composés organiques mais aussi aux liaisons existantes entre les cations sodium et anions chlorure dans un cristal de chlorure de sodium, aux liaisons liant l'aluminium à six molécules d'eau de son environnement, et même aux liaisons faibles liant deux molécules de O_2 pour former du O_4 ».
- [4] « Ce qui nous semble durci et condensé doit être des atomes davantage accrochés entre eux [...] Mais que sont les liquides formés des fluides corporels ? Ils doivent en effet être des éléments plus lisses et ronds car leurs particules ne se coaguleront pas. [...] certaines choses peuvent être couplées et tenues ensemble, liées entre elles par des crochets et des creux, et cela semble être d'autant plus vrai avec le fer et cette pierre ».
- [5] « Le soufre brûle les métaux à cause de son affinité ».
- [6] « Les petites particules des corps ne posséderaient-elles pas certains pouvoirs, vertus ou forces leur permettant d'agir à distance [...] les uns sur les autres pour produire la plupart des phénomènes de la nature ? ».
- [7] « Je considère donc que deux points de la matière sont soumis à une volonté de s'approcher à certaines distances et de s'éloigner de manière équivalente à d'autres distances. Cette volonté, je l'appelle "force"; "attractive" dans le premier cas, "répulsive" dans le second cas. [...] Ainsi, si la distance est davantage agrandie, une propension au rapprochement apparaît et augmente à mesure que les extrémités s'éloignent de plus en plus l'une de l'autre. Si maintenant, au contraire, la distance entre les extrémités diminue continuellement, la propension à s'approcher diminue, devient nulle, et se transforme en une propension à l'éloignement ».
- [8] « 1 atome de A + 1 atome de B = 1 atome de C, binaire ; 1 atome de A + 2 atomes de B = 1 atome de D, ternaire ; 2 atomes de A + 1 atome de B = 1 atome de E, ternaire ; 1 atome de A + 3 atomes de B = 1 atome de F, quaternaire ; 3 atomes de A + 1 atome de B = 1 atome de G, quaternaire, etc. etc. ».
- [9] « S représente une particule de soufre, O son oxygène lié avec une force usuelle. I représente une particule de fer, le chiffre 7 représente sa force d'affinité sur l'oxygène et la fraction 1/8 représente son influence sur le soufre. Cela montre [...] que le soufre est influencé avec la même force par la particule de fer et d'oxygène conjointement, soit avec une puissance de 7 ; par conséquent, l'oxygène et son soufre vont se mouvoir à la même vitesse et se lier à la particule le fer ».
- [10] « Parmi les substances qui se combinent chimiquement, toutes, pour lesquelles les énergies électriques sont bien connues, présentent des états opposés [...] et en supposant une liberté totale de mouvement des particules ou de la matière élémentaire, elles doivent, selon les principes énoncés, s'attirer mutuellement en conséquence de leurs pouvoirs électriques ».
- [11] « Les radicaux électronégatifs formant une molécule avec un seul atome d'hydrogène sont monoatomiques ; ceux qui se combinent avec 2 hydrogènes sont biatomiques, et ainsi de suite. Inversement, les radicaux électropositifs sont monoatomiques s'ils s'associent avec un seul atome d'halogène, biatomique s'ils se combinent avec 2 ».
- [12] « Par le terme liaison, je souhaite simplement donner une expression plus concrète de ce qui a reçu des noms variables par différents chimistes, à savoir l'atomicité, le pouvoir atomique ou l'équivalence. Une monade est représentée comme un élément ne réalisant qu'une seule liaison, une dyade comme un élément possédant deux liaisons, etc. Il est à peine nécessaire de souligner qu'avec ce terme je n'ai pas l'intention d'amener l'idée d'une quelconque connexion matérielle entre les éléments d'un composé, les liaisons maintenant ensemble les atomes d'un composé chimique,

selon toute probabilité, concernant leur nature, de la même manière que celles qui connectent les membres de notre système solaire ».

- [13] « Dans la molécule d'HCl, par exemple, j'imagine que les composants des atomes d'hydrogène sont maintenus ensemble par un grand nombre de tubes de force électrostatique ; les composants de l'atome de chlore sont maintenus ensemble de manière similaire, alors qu'un seul tube égaré lie l'atome d'hydrogène et l'atome de chlore ».
- [14] « [...] il paraît clair que tous les problèmes chimiques pourraient être exprimés comme la solution à une certaine équation d'onde différentielle appropriée. Mais l'équation ne peut pas être résolue rigoureusement, pas même pour l'hélium atomique. [...] nous avons l'image d'un nuage de charge électronique négative ; ce nuage dont la densité est simplement liée à la fonction d'onde et se répand sur la liaison, englobant les deux noyaux. Nous pourrions dire que la description d'une liaison correspond essentiellement à la description de l'empreinte de ce nuage chargé. [...] Puisqu'il n'y a que deux valeurs pour la variable de spin, cela limite la liaison chimique normale à deux électrons ».
- [15] « J'ai décrit une liaison, une simple liaison chimique normale ; et j'ai détaillé ses caractéristiques [...]. Parfois, j'ai l'impression que la liaison entre deux atomes est devenue réelle, tellement tangible, tellement familière que je peux presque la voir. C'est alors que je me réveille en sursaut : la liaison chimique n'est pas une chose réelle : elle n'existe pas ; personne ne l'a jamais vue et ne le pourra jamais. Il s'agit d'une création de notre propre imagination ».

Bibliographie

- ARRHENIUS S.A. (1884). *Recherches sur la Conductibilité Galvanique des Electrolytes*. Kongl. Boktrckeriet : Stockholm.
- ASIMOV I. (1965). *A Short History of Chemistry*. Anchor Books : Garden City (New York).
- AVOGADRO A. (1811). D'une Manière de Déterminer les Masses Relatives des Molécules Élémentaires des Corps, et les Proportions Selon Lesquelles Elles Entrent dans ces Combinaisons, *Journal de Physique, de Chimie, d'Histoire Naturelle et des Arts*, 73, 58-76.
- BEN-MENAHM A. (2009). *Historical Encyclopedia of Natural and Mathematical Sciences – Volume 5*, Springer : New York city (New York).
- BERGMAN T. (1785). *A dissertation on elective attraction*. London: Murray. Traduction de l'édition originale de 1775.
- BERZELIUS J.J. (1813-1814). Essay on the cause of chemical proportions, and on some circumstances relating to them: together with a short and easy method of expressing them, *Annals of Philosophy*, 2, 443-454.
- BERZELIUS J.J. (1831). Composition de l'acide tartrique et de l'acide racémique (traubensäure) ; poids atomique de l'oxyde de plomb, et remarques générales sur les corps qui ont la même composition, et possèdent des propriétés différentes, *Annales de Chimie et de Physique*, 46, 113-147.
- BOSCOVICH R.J. (1922) *A Theory of Natural Philosophy - Latin-English Edition* (réédition de l'ouvrage de 1758). Open Court Publishing Company : Chicago (Illinois).
- BROWN A.C. (1865). On the Theory of Isomeric Compounds, *Journal of Chemical Society*, 18, 230-245.
- BRUNOLD C. (1930). *Le Problème de l'Affinité Chimique et l'Atomistique*. Masson et Cie : Paris.
- BURKE J.G. (1966). *Origins of the Science of Crystals*. University of California Press : Berkeley (Californie).
- CANNIZZARO S. (1911). *Sketch of a Course of Chemical Philosophy* (réédition de l'ouvrage de 1858). The University of Chicago Press : Chicago (Illinois).
- COULSON C.A. (1955). The Contributions of Wave Mechanics to Chemistry, *Journal of the Chemical Society*, 2069-2084.
- COUPER A-S. (1858). Sur une nouvelle théorie chimique, *Annales de Chimie et de Physique*, 53, 469-489.

- DALTON J. (1808). *A New System of Chemical Philosophy Part I*. R. Bickerstaff : London.
- DAVY H. (1806). *The Bakerian Lecture, on some chemical Agencies of Electricity*. Smith, Elder and Co. : London.
- DUMAS J-B.A. (1839). Note sur la constitution de l'acide acétique et de l'acide chloracétique, *Comptes Rendus des Séances de l'Académie des Sciences*, 9, 813-815.
- FITZPATRICK M. & FITZPATRICK A. (1968). Roger Joseph Boscovich Forerunner of Modern Atomic Theory, *The Mathematics Teacher*, 61, 167-175.
- FLEISCHHACKER W. & SCHÖNFELD T. (1997). *Pioneering Ideas for the Physical and Chemical Sciences – Josef Loschmidt's Contributions and Modern Developments in Structural Organic Chemistry, Atomistics, and Statistical Mechanics*. Springer Science+Business Media : New York (New York).
- FRANKLAND E. (1866). Contributions to the Notation of Organic and Inorganic Compounds, *Journal of the Chemical Society*, 19, 372-395.
- FRANKLAND E. (1872). *Lecture Notes for Chemical Students – Second Edition*. John Van Voorst, Paternoster Row. : London.
- GERHARDT C. (1844). *Précis de Chimie Organique – Tome Premier*. Chez Fortin, Masson et C^{ie} : Paris.
- GERHARDT C. (1860). *Traité de Chimie Organique – Tome Premier*. Chez Firmin Didot Frères : Paris.
- GERMANN B. (2016). *Apports de l'épistémologie à l'enseignement des sciences*. Éditions Matériologiques : Paris.
- GOEFFROY E-F. (1741). *Table de différents rapports observés en chimie entre différentes substances*. Imprimerie royale : Paris.
- HACKING I. (2004). Est-ce qu'on voit à travers un microscope ? dans *Philosophie des sciences – Naturalismes et réalismes*, S. Laugier et P. Wagner (Eds), *Vrin* : Paris.
- HALL G.G. (1991). The Lennard-Jones paper of 1929 and the foundations of Molecular Orbital Theory, *Advances in Quantum Chemistry*, 22, 1-6.
- HELMHOLTZ P. (1844). The Modern Development of Faraday's Conception of Electricity, *Science*, 44, 182-185.
- HIGGINS W. (1814). *Experiments and Observations on the Atomic Theory and Electrical Phenomena*. Grainsberry and Campbell : Dublin.
- HIGGINS, W. (1789). *A Comparative View of the Phlogistic and Antiphlogistic Theories*. Murray : London.
- HJØRLAND B. (2005). Empiricism, rationalism and positivism in library and information science, *Journal of Documentation*, 61, 130-155.
- HOOKE R. (1665). *Micrographia: or some Physiological Descriptions of Minute Bodies made by Magnifying Glasses with Observations and Inquiries thereupon*. Martyn and Allestry : London.
- INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (1999). Glossary of Terms Used in Theoretical Organic Chemistry, *Pure and Applied Chemistry*, 71, 1919-1981.
- JENSEN W.B. (1984). Abegg, Lewis, Langmuir, and the Octet Rule, *Journal of Chemical Education*, 61, 191-200.
- KEKULÉ A. (1861). *Lehrbuch der Organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen*. Ferdinand Enke : Erlangen.
- KOSSEL W. (1916). Über Molekülbildung als Frage des Atombaus, *Annalen Der Physik*, 354, 229-362.
- LAFONT O. (2002). Nicolas Lémery et l'acidité, *Revue d'Histoire de la Pharmacie*, 333, 53-62.
- LASZLO P. (1993). *La parole des choses*. Hermann, éditeur des sciences et des arts : Paris.
- LAVOISIER A.-L. (1789). *Traité élémentaire de chimie*. Paris: Cuchet Librairie, reproduction de l'édition originale, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1965, Librairie Blanchard : Paris.
- LÉMERY N. (1675). *Cours de Chymie*. Chez l'Auteur : Paris.
- LÉMERY N. (1683). *Cours de Chymie – Cinquième Edition*. Chez Estienne Michallet : Paris.
- LEWIS G.N. (1916). The Atom and The Molecule, *Journal of the American Chemical Society*, 38, 762-785.
- LUCRÈCE traduit par Leonard W.E. (2004) *On the Nature of Things*. Dover Publications: Mineola (New York).
- MASON H.S. (1943). History of the Use of Graphic Formulas in Organic Chemistry, *Isis*, 34, 346-354.
- MIR R. & WATSON A. (2001). Critical Realism and Constructivism in Strategy Research: Toward a Synthesis, *Strategic Management Journal*, 22, 1169-1173.
- NEWTON I. (1730). *Opticks: a Treatise on the Reflections, Refractions, Inflexions and Colors of Light – The Fourth Edition, corrected*. Innys : London.
- PARKINSON G.H.R. (1993). *The Renaissance and 17th Century Rationalism*. Routledge : London.
- PARTINGTON J.R. (1937). Albertus Magnus on Alchemy, *Ambix*, 1, 3-20.
- PARTINGTON J.R. (1962). *A History of Chemistry Vol. III*. MacMillan & Co LTD : London.
- POINCARÉ H. (1968). *La Science et l'hypothèse*. Flammarion : Paris.
- RAWSON E. (1982). The Life and Death of Asclepiades of Bithynia, *Classical Quarterly*, 32, 358-370.
- STOJKOVICH D. (2014). *Roger Boscovich: The Founder of Modern Science – Monochrome Edition*. Lulu : Raleigh (North Carolina).
- SULLIVAN W.K. (1849). *Memoir of Bryan Higgins, M.D., and of William Higgins*, Hodges and Smith : Dublin.
- TAYLOR C.C.W. (1999). *The Atomists Leucippus and Democritus: fragments: a text and translation with a commentary*, University of Toronto Press : Toronto.
- THOMSON J.J. (1897). Cathode Rays, *Philosophical Magazine Journal of Science*, 44, 293-316.
- TSAPARLIS G., PAPPAS E.T. & BYERS B. (2018). Teaching and learning chemical bonding: research-based evidence for misconceptions and conceptual difficulties experienced by students in upper secondary schools and the effect of an enriched text†, *Chemistry Education Research and Practice*, 19, 1253.
- VASILESCU D. & ADRIAN-SCOTTO M. (2010). From Democritus to Schrödinger: a reflection on quantum molecular modeling, *Structural Chemistry*, 21, 1289-1314.
- WARREN L.E. (1934). Chemistry and Chemical Arts in Ancient Egypt. Part I, *Journal of Chemical Education*, 11, 146-156.
- WURTZ A.D. (1868). *Traité Élémentaire de Chimie Médicale – Deuxième édition*. Victor Masson et Fils : Paris.
- ZHAND J., CHEN B., YUAN B., JI W., CHEN Q. Z. & QIU X. (2013). Real-Space Identification of Intermolecular Bonding with Atomic Force Microscopy, *Science*, 342, 611-614.

Sitographie

- LAROUSSE, *liaison chimique*, https://www.larousse.fr/encyclopedie/divers/liaison_chimique/65714, consulté le 14.08.2019.
- SCIENCEDAILY, *Chemical bond*, https://www.sciencedaily.com/terms/chemical_bond.htm, consulté le 14.08.2019.
- WIKIBOOKS, *Chimie générale/Composés et liaisons*, https://fr.wikibooks.org/wiki/Chimie_%20g%C3%A9n%C3%A9rale/Compos%C3%A9s_et_liaisons, consulté le 14.08.2019.
- WIKIPEDIA, *Liaison chimique*, https://fr.wikipedia.org/wiki/Liaison_chimique, consulté le 14.08.2019.
- WIKIPEDIA, *Chemical bond*, https://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_bond, consulté le 14.08.2019.
- WIKITIONARY, *liaison chimique*, https://fr.wiktionary.org/wiki/liaison_chimique, consulté le 14.08.2019.

Pour vous faire membre de la SRC et accéder gratuitement à la revue Chimie Nouvelle :

il vous suffit de verser au compte BNP Paribas Fortis : BE60 2100 4208 0470
la somme indiquée dans le tableau ci-dessous :

Membres résidant en Belgique et au Luxembourg

Membres effectifs : **50 euros**

- participation gratuite ou à prix réduit à toutes les activités de la SRC
- abonnement gratuit à la revue "Chimie Nouvelle"
- accès gratuit à la bibliothèque de la SRC.

Membres associés : **25 euros**

- réservé, avec les mêmes avantages que les membres effectifs, aux jeunes diplômés du deuxième cycle pendant deux ans, aux professeurs de l'enseignement secondaire et aux retraités.

Membres Juniors : Gratuit

- réservé aux étudiants de dernière année du 2^e cycle universitaire (2^e master), des Ecoles d'Ingénieurs industriels et des graduats en Chimie et Biochimie avec les mêmes avantages que les membres effectifs.

Demandeurs d'emploi : **15 euros**

- mêmes avantages que les membres effectifs + insertion gratuite dans Chimie Nouvelle d'une annonce de demande d'emploi.

Membres résidant à l'étranger

Membres effectifs : **60 euros**

Membres associés : **35 euros**