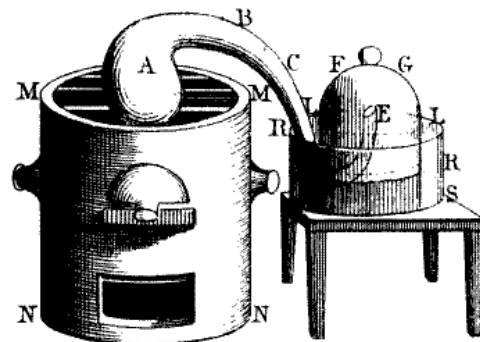




Eric JACQUES



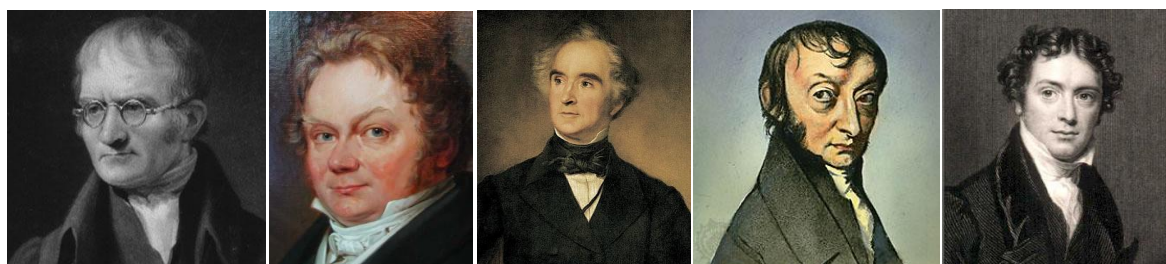
HISTOIRE DES SCIENCES

Pour accompagner les programmes de Sciences Physiques et Chimiques
Des classes de Lycée Général & Technologique



TOME II :

le programme de Première S



Introduction

Voici le second tome d'une histoire des sciences physiques et chimiques qui suit la progression des programmes de lycée mis en place depuis la rentrée 2010. L'idée a été ici de faire coïncider directement les notions évoquées avec les savants, les idées ou les découvertes que ceux-ci ont effectués. La démarche choisie a donc été de donner succinctement une date, une œuvre, un nom et une description et donc les quelques jalons historiques et scientifiques qui entourent l'idée ou le concept à mettre en lumière. C'est dans cette optique que l'on trouvera en tête de chaque partie, un résumé des notions et les noms des savants les plus « célèbres » et « représentatifs » de cette notion.

Lorsque les notions le permettaient, une contextualisation historique dans l'histoire des sciences ou un court commentaire a été effectué. L'auteur a utilisé différents articles également réalisés dans le cadre des formations et enseignements qu'il a dispensés (en classe de seconde, au BTS Chimiste, à la préparation au CAPES en Chimie à l'ESPE à Metz, au Plan Académique de Formation, à la Maison pour la Science). Le choix est resté celui de la simplicité et du commentaire lorsqu'il semblait intéressant de préciser certaines notions, de rétablir « des vérités » ou d'éclaircir des points associés à des préjugés parfois véhiculés par les mythes fabriqués par l'histoire des sciences voire par les scientifiques eux-mêmes (citons les miroirs ardents d'Archimède ou la pomme de Newton).

Lorsque cela fut possible, les textes historiques des auteurs eux-mêmes (Newton, Ampère, Ohm, Fresnel, Young, Arago) ont été consultés soit dans leur version originale soit dans leur traduction d'époque. Les dates proposées indiquent généralement les dates de parution et non les dates de conception des théories ou des découvertes car celles-ci sont très fluctuantes. Pour certains textes, il existe plusieurs éditions dues à l'auteur qui a amélioré sa théorie. Il a été choisi généralement de se référer à la première d'entre elles.

Quelques illustrations à caractère historique ou contextualisant ont également été dispensées dans ce document, copie des originaux que l'on peut trouver sur Gallica ou d'autres sites spécialisés afin d'illustrer les conceptions au temps de leur concepteur. Ce sont également des idées de piste ou de documents à explorer dans le but de donner des exercices ou des présentations contextualisées des notions à aborder.

J'espère qu'à le parcourir, le lecteur occasionnel ou assidu y trouvera un outil efficace ou divertissant qui saura répondre à ses attentes.

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à Madame COLOGNAC, Monsieur LEVEQUE et Monsieur ARER, IA-IPR de Sciences Physiques qui ont pris le temps de le relire et de me faire part de leurs conseils avisés.

Eric JACQUES

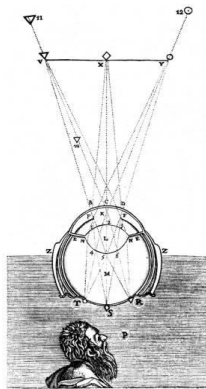
OBSERVER

Couleur, Vision et Image

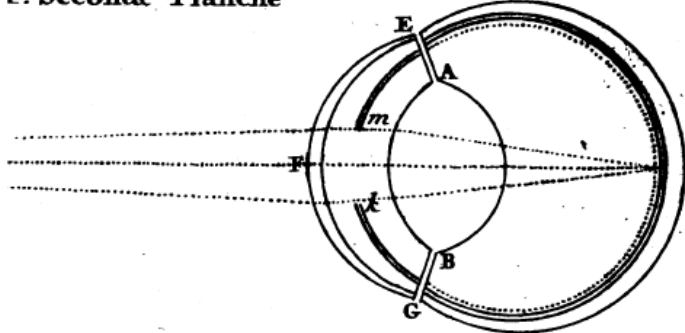
- L'œil
- Lentilles minces convergentes
- Distance focale, vergence
- Relation de conjugaison ; grandissement
- Descartes, Young, Dalton, Maxwell
- Kepler, Descartes, Newton, Galilée
- Kepler, Descartes, Newton
- Descartes, Newton

L'œil

La perception de la lumière interpelle dès l'Antiquité où l'on imagine l'œil projeter ses propres rayons pour percevoir les objets. Avec les tentatives de concevoir la lumière viennent les essais d'interprétation des espèces colorées, leur fabrications par la nature, les verres ou bien leur interaction avec l'œil. Grâce à la dissection et à la publication des planches d'autopsies de Vésale, la structure approchée de l'œil sera connue du temps de Descartes. Mais c'est parce que celui-ci s'intéresse aux lentilles qu'il est en mesure d'interpréter la formation de l'image sur la rétine de l'œil.



L. Seconde Planche



Etude de l'œil dans la *Dioptrique* de Descartes et l'*Optique* de Newton

1629, *Dioptrique* de **Descartes**. Il y décrit les méthodes de fabrication des lentilles convergentes et donne un modèle de l'œil pour interpréter le rôle du cristallin. Il montre comment la vision peut-être améliorée pour les personnes atteintes de déficience visuelle à l'aide de verres correcteurs.

1798, *Faits extraordinaires à propos de la vision des couleurs*, de **John Dalton**. Le futur concepteur de la théorie atomique y décrit la maladie dont il est atteint et qui portera par la suite son nom.

1807, **Thomas Young** explique l'astigmatisme et le fait que le cristallin de l'œil soit capable de changer sa courbure pour accommoder la vision à la distance à l'objet. Il décrit également la perception de la couleur à l'aide de trois récepteurs de couleur (rouge, vert et violet) et s'intéresse lui aussi au daltonisme.

1872, *On the Theory of Colour Vision*, fait la somme des travaux sur la couleur de **James Clerk Maxwell** élaborés entre 1855 et 1872. Maxwell s'intéresse notamment au contraste, à la composition des intensités lumineuses et ainsi à la dispersion des couleurs entre intensité et mélange justifiant toute la palette des couleurs perçues.

Les Lentilles minces convergentes

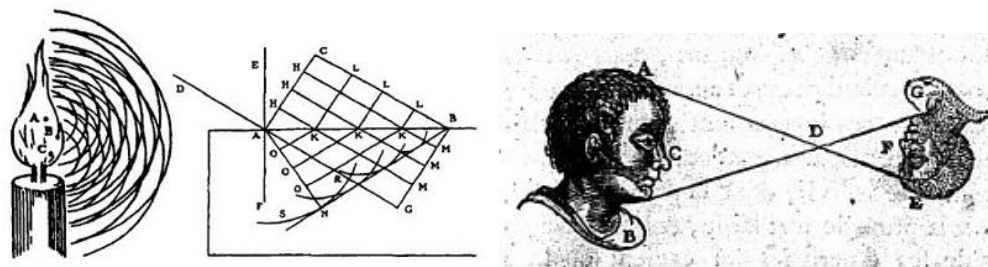
1604, *Paralipomenes*, traité d'optique de **Kepler**

1609, **Galilée** observe le soleil, la lune et Jupiter à l'aide d'une lunette d'approche composé de lentille convergente et divergente.

1611, *Dioptrice*, **Kepler** utilise une lunette d'approche à deux lentilles convergentes.

1629, *Dioptrique* de **Descartes**. L'optique géométrique y est représentée par ses travaux sur les lentilles. On lui attribue depuis une formule de conjugaison des lentilles avec l'origine au centre optique de la lentille.

1704, *Optique*, **Newton** décrit le comportement des rayons incident au travers d'une lentille. Il définit le foyer des rayons convergents et des rayons divergents que l'on appellera plus tard foyer objet et foyer image. Il établit une relation de conjugaison des rayons avec origine aux foyers. Ces relations tant celles de Descartes que celles de Newton découlent géométriquement des triangles formés par les rayons.



Distances focale, vergence et grandissement

On attribue généralement une formule de conjugaison des lentilles minces à Descartes avec référence au centre optique et une autre à Newton avec référence au foyer. Cependant, ces formules algébriques n'existent pas dans leur œuvre puisque la géométrie que l'on y trouve et qui s'appuie sur la réfraction pour indiquer le comportement des rayons n'est en rien formalisée (ce que l'on peut faire avec les triangles formés par les rayons du côté objet et du côté image).

La notion de vergence n'est définie qu'à la fin du XIX^e siècle sous le mot *convergence* (1890, « inverse de la distance focale évaluée en mètres ») Le mot est construit sur la notion physique et optique de concentration des rayons qui se trouve dans les travaux de Kepler de 1611. Autour de 1950, la convergence deviendra la vergence d'une lentille.

Le grandissement optique semble dater de cette époque, également, vers 1956, dans l'idée d'apporter un trait caractéristique et technique dans le domaine de la photographie : « Rapport d'une des dimensions linéaires de l'image finale donnée par le système optique, à la dimension correspondante de l'objet; par exemple le grandissement d'un objet photographique »

OBSERVER

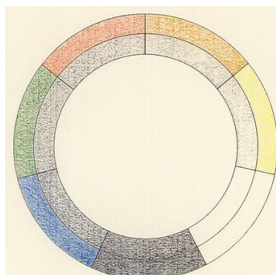
Couleur, Vision et Image

- Couleur des objets
- Synthèses additive et soustractive
- Absorption, diffusion, transmission
- Vision des couleurs. Daltonisme.
- Aristote,
- Goethe, Chevreul
- Dalton, Young, Maxwell

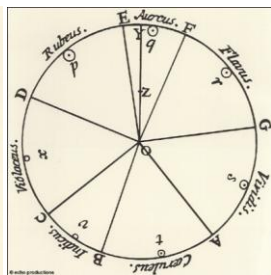
Couleur des objets

Aristote est l'un des premiers à proposer une théorie des couleurs où celles-ci seraient issues de composition du noir et du blanc. S'inspirant du disque des couleurs de Robert **Fludd**, un rosicrucien, cabaliste, astrologue et cosmologiste paracelsien, **Newton**, produit, à la suite de ses travaux de 1694, sa propre décomposition et recomposition de la lumière blanche pour laquelle il propose un disque pythagoricien des sept couleurs. Avec l'approche de Newton va naître la théorie de la synthèse additive des couleurs à laquelle Goethe et Chevreul vont « opposer » une synthèse soustractive, le premier travaillant sur les lumières, les seconds sur les pigments et teintures et donc les « couleurs » dans le sens commun du terme. Dès lors, dans ces travaux va apparaître le concept de couleur primordiale transformée un peu plus tard en couleur primaire. Les physiologistes, les physiologistes et les coloristes ayant alors trois couleurs différentes définies comme les couleurs primaires. Newton part RYB (Red, Yellow, Blue), voie que suivra Le Blond dans son traité *Coloretto*. Cette théorie RYB sera plus tard modifiée en CMYK (Cyan, Magenta, Yellow, Key = Black) pour les impressions et en modèle RGB (Red, Green Blue) pour une théorie de l'explication de la vision. Notons au passage que la notion de couleur complémentaire est inventée en 1793 par Benjamin Thomson.

Synthèse additive et soustractive : « disques chromatiques »



Disque de Fludd (1610)



Cercle de Newton (1690)

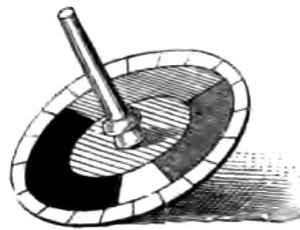


Fig. 83. The Color-top.

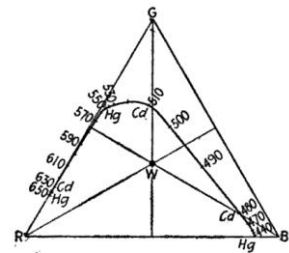
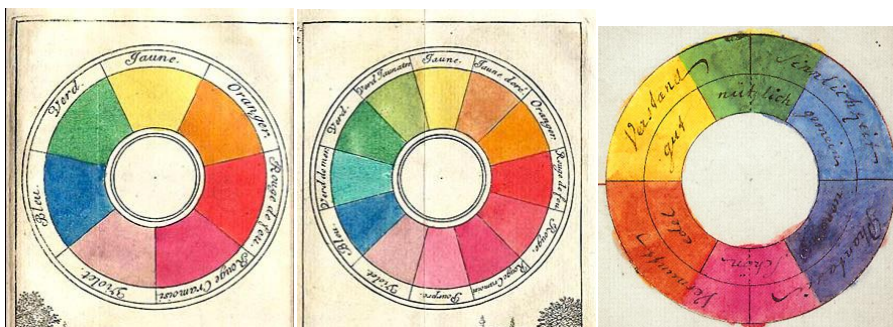
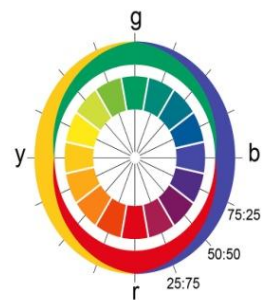


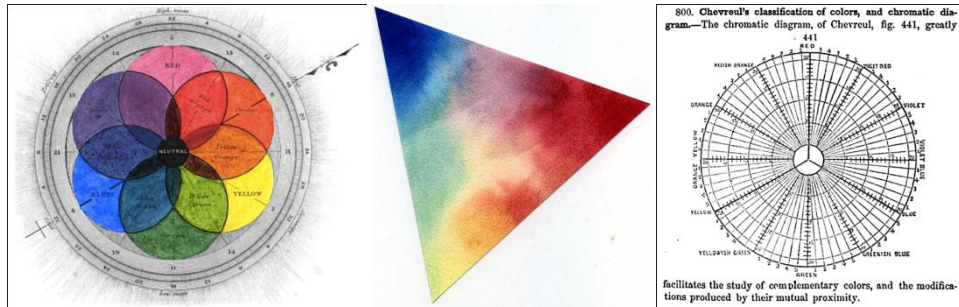
Fig. 31.—The Maxwell color-triangle.

Disque et Triangle de Maxwell (1874)



Les roues chromatiques de Boutet (1704), Goethe (1809) et Hering (1892)





Roue des couleurs de Fields (1841) basée sur le modèle RJB de Newton. Il sera plus tard remplacé par le modèle CMJ (Cyan Magenta Jaune Noir). Au centre : composition à l'aide de pigments synthétiques. Roue de Chevreul

PAINTING can represent all visible Objects with three Colours, *Yellow, Red, and Blue*; for all other Colours can be compos'd of these *Three*, which I call *Primitive*; for Example,

Yellow and *Red* } make an *Orange* Colour.
Red and *Blue* } make a *Purple and Violet* Colour.
Blue and *Yellow* } make a *Green* Colour.

And a *Mixture* of those *Three* Original Colours makes a *Black*, and all other Colours whatsoever; as I have demonstrated by my Invention of *Printing Pictures and Figures with their natural Colours*. I am only speaking of *Material Colours*, or those used by *Painters*; for a *Mixture* of all the primitive *impalpable Colours*, that cannot be felt, will not produce *Black*, but the very Contrary, *White*; as the Great Sir *ISAAC NEWTON* has demonstrated in his *Opticks*.

White, is a Concentring, or an Excess of Lights.
Black, is a deep Hiding, or Privation of Lights.



James Clerk Maxwell et Le Coloritto de Le Blon (1722)

Synthèse Soustractive

Les travaux sur la synthèse additive ont induit très tôt la création de disques chromatiques de couleurs. Dans le domaine, les théoriciens de la synthèse soustractive vont produire également leur disque avec l'idée des couleurs complémentaires.

1708, **Claude Boutet**, *Traité de Peinture*

1810, *Théorie des Couleurs* de **Johann Wolfgang von Goethe**

1830, *Leçons de Chimie appliquée à la teinture*, **Michel Eugène Chevreul**

1839, *De La Loi du contraste simultané des couleurs* de **Michel Eugène Chevreul**

1722, *Coloritto* de Le Blon. Traité de gravure et de peinture à l'aide de trois couleurs Jaune, Rouge, Bleu.

Vision des couleurs et daltonisme

La vision des couleurs et la théorie de la perception de ces couleurs par l'intermédiaire de trois couleurs primaires est développée par Newton à la suite de ses travaux de décomposition et de recombinaison de la lumière. Newton pose alors le principe de trois couleurs primordiales et choisit Rouge Jaune et Bleu.

1798, **John Dalton** est le premier à décrire la déficience visuelle dont il est affligé, à savoir une difficulté à discerner le bleu du jaune dans *Extraordinary facts relating to the vision of colours*.

1802, **Thomas Young** explique l'astigmatisme et le fait que le cristallin de l'œil soit capable de changer sa courbure pour accommoder la vision à la distance à l'objet. Il décrit également la perception de la couleur à l'aide de trois récepteurs de couleur (rouge, vert et violet), *On the Theory of Light and Colours*.

1850, **Hermann von Helmholtz** propose une théorie trichromatique de la vision à l'aide de trois photorécepteurs chacun sensible à un type de longueur d'onde particulier (bleu, vert et rouge).

James Clerk Maxwell s'intéresse tout d'abord à la perception de la lumière à l'aide de disques chromatiques et montre que notre œil n'est sensible qu'à trois couleurs (Rouge, Vert et Bleu). Il démontre que la synthèse de n'importe quelle couleur à laquelle est sensible l'œil humain est composée de ces trois couleurs fondamentales. *Il s'agit d'une induction de la synthèse additive des couleurs*. Il explique au passage la maladie dont était affecté le chimiste **John Dalton**, qui prendra d'ailleurs le nom de daltonisme (1855 – 1872).

Les travaux de Young, Helmholtz font choisir à Maxwell de définir après eux, trois couleurs dites primaires comme étant le bleu, le rouge et le vert.

1892, théorie de la couleur opposée **d'Ewald Hering**. Hering s'oppose à la théorie trichrome de Young-Helmholtz et n'est pas convaincu par les démonstrations de Maxwell. Il utilise une théorie opposée montrant que l'œil est sensible à une couleur et à son complément s'appuyant sur le fait que l'on n'observe pas certaines transitions de couleur comme un rouge verdâtre par exemple. Il propose les associations antagonistes noir-blanc, rouge-vert et orange-bleu.

1956, **Gunnar Svaetichin** met en évidence l'existence des cônes récepteur de la rétine dans *Spectral response curves from single cones*.

OBSERVER

Sources de lumière colorée

- Etoiles, lampes, laser, DEL, etc.
- Domaine des Ondes électromagnétique
- Couleur des corps chauffés. Loi de Wien
- Edison, Einstein, Claude,
- Hertz, Roentgen, Villard
- Wien, Rayleigh, Weber, Stefan, Planck

Etoiles, lampes, laser, DEL

1808, **Humphry Davy** découvre l'arc électrique en approchant deux baguette de charbon chacune reliée à l'un des pôles de la « pile » à 800 auges qu'il utilise.

1878, **Joseph Swan** élabore la lampe électrique

1879, **Thomas Edison** améliore le procédé de Swan. Sa lampe à filament bambou du Japon carbonisé peut brûler 30 heures sous faible tension. L'ampoule en verre contient le filament sous vide.

1882, **Lewis Latimer** de l'Edison Company met au point l'ampoule à incandescence à base d'un filament de carbone.

1882, **Edwin Scribner** utilise du chlore dans l'ampoule pour en éviter le noircissement du verre.

1898, **Carl Auer von Welsbach** remplace le filament de carbone par un filament métallique.

1906, **von Welsbach** met au point un filament à base d'osmium et de tungstène.

1907, **Henry Round** découvre l'électroluminescence produite par une diode

1910, **George Claude** invente la lampe néon. Fondateur de la société l'Air Liquide, George Claude avait réussi en 1902 à mettre au point un procédé de fabrication et de distillation de l'air à l'état liquide. Il obtenait comme sous-produit de fabrication du néon dont il élaborait une application. Il faut une démonstration publique de l'utilité de ce procédé au salon de l'auto de Paris. La première enseigne néon est utilisée deux ans plus tard.

1911, **Irvin Langmuir** améliore l'ampoule à incandescence en enroulant le filament en spirale et en remplissant l'ampoule de gaz inertes, argon ou néon afin d'éviter la sublimation.

1927, **Oleg Losev** met au point la première DEL sans application attendue

1955, **Rubin Braunstein** met en évidence les émissions infrarouges d'une diode GaAs, GaSb

1959, **Edward Zabler** met au point la lampe halogène composé d'un filament et d'un mélange de gaz noble et halogéné afin de protéger le verre de l'ampoule du noircissement et le filament d'une dégradation précoce. En effet sur le filament de tungstène, les échanges avec le gaz provoque le déplacement de l'équilibre : $W(s) + I_2(g) = WI_2(s)$

1962, **Nick Holonyak** invente la première DEL à spectre visible utilisable, la DEL rouge.

1972, **M. George Craford** invente la première DEL orange

1976, **T.P. Pearsall** invente la première DEL utilisable par les télécommunications par fibre optique

1994, **Shuji Nakamura** développe la première DEL bleue à base de InGaN.

1917, **Albert Einstein** décrit théoriquement le principe d'émission stimulée et d'absorption
1950, **Alfred Kastler** décrit le pompage optique
1958, **Gordon, Townes** et **Geiger** inventent le premier MASER à base de gaz ammoniac
1960, Emission laser obtenue à l'aide d'un cristal de rubis par **Theodore Maiman**
1961, **Ali Javan** met au point un laser He-Ne
1974, premières applications de lecture optique des lasers au code barre
1978, lecture de données sur laser-disc puis sur lecteur CD (1982)
1990, soudure laser
2000, chirurgie laser

Domaines des ondes électromagnétiques

1888, **Heinrich Hertz** met en évidence les ondes radio qui porteront le nom d'hertziennes
1895, **Wilhelm Roentgen** découvre par hasard de nouveaux rayons mystérieux qu'il nomme rayons X
1896, **Henri Becquerel** met en évidence par hasard la radioactivité naturelle à partir d'échantillon de sel d'uranium. Il nomme ces nouveaux rayons, les rayons uraniques.
1899, Ernest **Rutherford** nomme les rayonnements alpha et bêta à partir des travaux d'**Henri Becquerel**
1900, les rayons gamma sont identifiés par **Paul Villard**.
1903, **Rutherford** nomme les rayons de Villard, les rayons γ

Couleur des corps chauffés, loi de Wien

1859, **Gustav Kirchhoff** définit la loi du rayonnement. A une température donnée, le rapport entre la luminance et le facteur d'absorption monochromatique à la longueur d'onde λ est le même quelque soit le corps étudié. Dit autrement, cette loi indique que l'énergie rayonnée par un corps ne dépend que de sa fréquence et de sa température.

1879, **Joseph Stefan**, reprenant l'expérience de luminescence d'un fil de platine chauffé de **John Tyndall**, montre expérimentalement que l'émittance M produite par un corps est proportionnelle au double carré de sa température.

1884, **Ludwig Boltzmann**, élève de Stefan, démontre thermodynamiquement et à l'aide des équations de **Maxwell** la loi qui portera désormais le nom de Stefan-Boltzmann : $M = \sigma T^4$.

1893, **Wilhelm Wien** expose la loi du déplacement qui donne à la température donnée d'un corps, la longueur d'onde principalement émise par ce corps : $\lambda_{\max} = 2,898.10^{-3} / T$

1894, **Wilhelm Wien** expose sa loi de radiation du corps noir, loi qui ne fonctionne que pour les hautes fréquences.

1900, **Lord Rayleigh** et **James Jean** élaborent une autre loi du corps noir valable cette fois-ci pour les basses fréquences.

1900, **Max Planck** propose une loi du rayonnement qui englobe toutes les autres et qui permet d'en faire la synthèse. Il obtient ce résultat en s'appuyant sur les travaux de Boltzmann, en tenant compte de la nature corpusculaire de la matière et de l'entropie mécanique de celle-ci. Cette loi l'oblige à faire intervenir deux constantes, h et k .

OBSERVER

Sources de lumière colorée

- Interaction lumière-matière
- Quantification des niveaux d'énergie
- Modèle corpusculaire du photon
- Relation $\Delta E = h\nu$
- Spectre solaire
- Famille Becquerel
- Planck, Bohr
- Hertz, Planck, Einstein, Lewis
- Relation de Planck
- Wollaston, Fraunhofer, Jansen

Interaction lumière matière

On observe les interactions lumière-matière dans tous les phénomènes colorés. Donc les couleurs, la fluorescence, la phosphorescence, l'absorption, les interférences sur les bulles de savon ou les ailes des insectes et la réfraction. Les techniques spectroscopiques à différents niveaux, électrons de cœur, électrons de valence, vibration, produisent des interactions caractéristiques en fonction de la longueur d'onde de travail de l'appareil.

Quantification des niveaux d'énergie de la matière

La piste qui mène Planck à fonder la physique quantique avec la première théorie des quantas est celle du corps noir enseignée par son professeur, Kirchhoff, laissant derrière lui ce que l'on croyait être l'un des derniers problèmes de la physique avant que celle-ci ne soit entièrement définie. Mais Kirchhoff est également l'un des fondateurs de la spectroscopie et lorsque celle-ci va commencer à s'intéresser au comportement de l'hydrogène, les explications d'obtention de ses spectres ne seront non plus une mince affaire. A la croisée de ces deux champs de recherches, l'évolution des idées sur le corps noir ayant été présentées plus hauts, voici quelques dates sur la spectroscopie de l'hydrogène qui nous mène forcément à Planck :

1885, **Johann Jakob Balmer** observe des raies d'émission pour l'atome d'H excité dans le visible. Le principe de l'expérience consiste à produire des décharges électriques dans le dihydrogène. Les molécules sont alors dissociées en atomes d'hydrogène excités qui réémettent de la lumière dans le visible. Balmer, est professeur des écoles mais il possède une passion pour les nombres. C'est lui qui voit dans le spectre discret a obtenu une formule donnant les valeurs des longueurs d'onde de ces transitions : $1/\lambda = R_y (1/4 - 1/m^2)$. Avec R_y , constante de **Rydberg** qui vaut 13,6 eV.

1887, **Heinrich Rudolf Hertz** découvre l'effet photoélectrique.

1888, **Johannes Rydberg** énonce la formule généralisée des transitions des spectres de l'hydrogène dans un article du 5 Novembre 1888. Ainsi on comptera différentes séries : celle de Théodore Lyman ($n=1$) qui sera découverte en 1906, la série de Friedrich Paschen ($n=3$) en 1908, celle de Frederick Brackett ($n=4$) en 1922 et celles d'August Pfund ($n=5$) en 1924.

1896, **Pieter Zeeman** place des atomes d'hydrogène dans un champ magnétique non uniforme. Il observe un spectre de raies à $2l+1$ raies (effet Zeeman Normal) ou à $2j+1$ raies (Effet Zeeman Anormal). Cet effet avait été

prévu par son professeur et ami, **Anton Lorentz**, la même année.

1900, **Max Planck** quantifie l'énergie et postule que toute grandeur mesurée ne peut se faire que comme multiple d'un quantum, h . Il exposa le résultat de ses travaux le 14.Décembre 1900, date de la création de la physique quantique. Planck déterminera cette même année, le nombre d'Avogadro, la constante de Boltzmann et la constante de Planck. La première théorie des quanta a donc une importance capitale : elle indique que l'énergie, l'espace et le temps sont quantifiées (dimensions de Planck) et donc que nos perceptions nous font croire en un monde « continu » nous une visions tronquée de la réalité.

1908, Formule de Walther **Ritz**. Il généralise la formule de **Balmer** prévoyant les transitions dans l'U.V. et l'I.R. du spectre de réémission de l'atome d'hydrogène. Il écrit : $1/\lambda = R_y (1/n^2 - 1/m^2)$.

1911, **Niels Bohr** applique la théorie des quanta à l'atome d'hydrogène. Il obtient un modèle qui justifie les spectres jusqu'ici observés. Il ne cessera par la suite d'améliorer son modèle (jusqu'en 1915) puis il s'intéressera à définir la mécanique quantique dans son ensemble (1917 – 1925).

Modèle corpusculaire de la lumière : le photon

Avant que Newton ne donne l'idée d'une lumière sous la forme de particules en mouvement, une idée qu'utilisait déjà **Descartes** pour expliquer la réfraction, le modèle qui était le plus répandu était en faveur d'une nature ondulatoire :

1665, *Physico-Mathesis de lumine, coloribus et iride* de **Francesco Grimaldi** qui introduit le mot diffraction.

1665, *Micrographia* de **Robert Hooke** élabore une théorie ondulatoire de la lumière.

1669, **Erasmus Bartholin** observe la double réfraction provoquée par un cristal de spath d'Irlande

1678, **Christian Huygens** donne le principe de la diffraction : en aval d'une source, chaque point d'un plan d'onde peut être considéré comme une source secondaire d'ondelettes sphériques (considérées à l'infini comme localement planes).

1690, *Traité de la Lumière*, **Huygens** donne une nature ondulatoire de la lumière.

1704, *Optique*, **Newton** propose une théorie corpusculaire de la lumière qui est vivement critiquée par Hooke, Huygens et Goethe. Durant le XVIII^e et le XIX^e siècle, les preuves vont s'accumuler en faveur d'une théorie ondulatoire de la lumière :

1802, **Thomas Young** met en évidence les figures d'interférences obtenues à l'aide des deux ouvertures circulaires qui vont par la suite porter son nom.

1808, **Etienne Malus** met en évidence la polarisation de la lumière. Arago qui travaille avec lui à ses applications dont le polariscope devient un adepte convaincu de la théorie ondulatoire et tente de convaincre ses collègues à l'Académie.

1812, **Fresnel** propose une interprétation scalaire des ondes lumineuses et de la diffraction.

1818, **Fresnel** complète le principe qui permet d'expliquer les phénomènes de diffraction.

1821, **Fresnel** suppose que la lumière est constituée de vibrations transversales à l'éther, perpendiculaires à la direction de propagation.

1823, **Fresnel** explique le phénomène d'interférence.

1842, *Sur les couleurs de la lumière des binaires*, **Christian Johann Doppler** décrit l'effet qui porte son nom.

Dès lors que l'observation des étoiles et de la lumière solaire justifie ses propriétés (spectres, diffraction, interférences), la théorie corpusculaire de la lumière devient plus que discutable. Au détour de 1850, l'idée même d'atome ou de molécules sont difficilement acceptées par les chimistes qui émettent des doutes sur leur existence propre. Cependant, en étudiant les effets des rayonnements sur la matière, sa nature supposée duale va se révéler :

1839, **Antoine Becquerel** signale l'influence de l'éclairage sur un dispositif d'électrodes immergées.

1873, **Willoughby Smith** découvre un effet de photoconductivité sur le sélénium

1887, **Heinrich Hertz** met en évidence l'effet photoélectrique

1888, **Aleksandr Stoletov** publie la première loi de l'effet photoélectrique, *Sur une sorte de courant électrique produit par des rayons ultraviolet*, $I=k.i$, reliant l'intensité du champ électromagnétique à celle du courant électrique.

1900, **Philip Lenard** réussit l'ionisation d'un gaz à l'aide de rayons ultraviolet.

1902, **Lenard** remarque une relation entre la nature de la fréquence d'émission et l'énergie des électrons émis par la cathode.

1905, **Albert Einstein**, *On a Heuristic Viewpoint Concerning the Production and Transformation of Light*, montre que la théorie quantique est vraie en justifiant l'effet photoélectrique grâce à la relation de Planck $\Delta E=h\nu$. Einstein opte donc pour une vision particulière de la lumière avec comme particules élémentaires les « *quanta lumineux* » En 1913, Planck n'est pas encore convaincu par le modèle d'Einstein qui va pourtant lui valoir le prix Nobel.

1916, Expression de la constante de structure fine de Sommerfeld

1917, **Einstein** élabore le concept d'absorption et d'émission stimulée qui préfigure la fabrication des lasers.

1926, **Gilbert Newton Lewis** propose le mot *photon* pour décrire la particule élémentaire de lumière

$\Delta E=h\nu$

On trouve dans l'article de Niels Bohr de 1913, *On The Constitution of Atoms and Molecules* résumés l'apport de Planck, d'Einstein et de Bohr à l'élaboration du modèle quantique de l'atome. Bohr s'intéresse à un atome d'hydrogène dont il est devenu établi que le noyau ne possède qu'un proton et le nuage électronique qu'un seul électron. La quantification des niveaux d'énergie s'exprime alors avec la lettre τ et non pas encore n . Ainsi la différence d'énergie observée lorsqu'on passe d'un niveau τ_1 à τ_2 est exprimée comme suit :

The amount of energy emitted by the passing of the system from a state corresponding to $\tau=\tau_1$ to one corresponding to $\tau=\tau_2$, is consequently

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \left(\frac{1}{\tau_2^2} - \frac{1}{\tau_1^2} \right).$$

If now we suppose that the radiation in question is homogeneous, and that the amount of energy emitted is equal to $h\nu$, where ν is the frequency of the radiation, we get

$$W_{\tau_2} - W_{\tau_1} = h\nu,$$

Spectre Solaire

1704, *Optique* d'**Isaac Newton** avance une théorie corpusculaire de la lumière. On y trouve décrite l'expérience de décomposition de la lumière blanche par un prisme. Celle-ci a cependant été réalisée plusieurs années auparavant, en 1672.

1802, **William Hyde Wollaston** observe le spectre solaire et y distingue des « anomalies » : il n'est pas totalement continu comme le suggérait l'expérience de Newton.

1815, **Joseph Fraunhofer** observe le spectre solaire à l'aide d'un système fente-prisme. Il découvre des raies noires et les nomme de A à H.

1821, **Fraunhofer** travaille cette fois avec un réseau à la place du prisme, une innovation dans le domaine de l'étude spectrale. Il utilise également un couplage avec une lunette.

1868, **Jules Jansen** met en évidence par spectroscopie une raie inconnue du sodium en observant la chromosphère solaire durant une éclipse totale en Inde. Il vient en fait de découvrir un nouvel élément.

1868, **Norman Lockyer** identifie cette raie spectrale à un nouvel élément proche des fameuses raies D₁ et D₂ du sodium.

1868, **Edward Frankland** nomme ce nouvel élément, hélium.

OBSERVER

Matières colorées






- Synthèse soustractive
- Colorants, pigments : extraction, synthèse
- Goethe, Chevreul, Hering
- Thenard, Perkin,

Synthèse Soustractive

Voir synthèse additive, synthèse soustractive

Colorants et pigments

Les pigments minéraux, organiques et végétaux sont utilisés dès les débuts de l'art pictural. Les secrets de fabrication de ces couleurs seront jalousement gardés pour des raisons économiques de monopoles n'étant sujets qu'à la vente dans leur pays d'origine et ensuite à l'exportation. Le défi des chimistes fut d'analyser la composition de ces pigments pour pouvoir les reproduire et ainsi les faire fabriquer à moindre coût.

Azurite	Céruse	Cinabre	Minium	Orpiment
$\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$	$\text{Pb}(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	HgS	Pb_3O_4	As_2S_3
bleu	blanc	rouge	rouge	jaune
				

Deux exemples particuliers en France peuvent être cités. Les travaux de **Chaptal** sur le rouge hollandais qui lui permirent de pouvoir le fabriquer dans ses usines du Languedoc et (en partie) de faire fortune. Appelé au Conseil d'Etat du Consul Bonaparte puis en tant que ministre de l'Intérieur, Chaptal charge **Thenard** de synthétiser un colorant bleu alors que la France est de nouveau menacée d'embargo par l'Angleterre et qu'elle doit faire face à ses besoins en utilisant ses ressources propres.

1706, Synthèse du Bleu de Prusse ou Bleu de Berlin par **Diesbarch** ($\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$)

1780, synthèse du vert de cobalt par Sven **Rinman** (CoZnO_2)

1802, synthèse du bleu de **Thenard** (Al_2CoO_4)

1831, synthèse du Jaune de Cobalt par Nicolaus **Fischer** ($\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$)

1856, synthèse de la mauvéine par William **Perkin**

1869, synthèse de l'alizarine par Carl **Graebe** et Carl **Liebermann**

1884, synthèse du Rouge Congo par Paul **Bottinger**

OBSERVER

Matières colorées

- Réaction chimique : stœchiométrie,
- Dosage de solutions colorées
- Loi de Beer-Lambert
- Richter, Guyton de Morveau
- Descroizilles, Gay-Lussac, Mohr
- Beer, Lambert,

Réaction chimique : réactif limitant, stœchiométrie, avancement

1794, **Jeremias Richter** utilise le mot stœchiométrie dans *Anfangsgrunde der Stoechyometrie*

1798, **Guyton de Morveau** introduit *stœchiométrie* et définit la stœchiométrie comme la « science » qui définit les proportions nécessaires pour une réaction donnée.

Dosage de solutions colorées par étalonnage

Le fondateur de la chimie analytique de dosage est Gay-Lussac. Avant lui, nombre de chimistes réussissent à identifier voire à isoler des espèces chimiques mais il est assez compliqué d'en déterminer les quantités. Le pharmacien Victor Descroizilles s'y essaie toutefois avec l'usage de ses polymètres, des tubes en verre qui permettent de jauger de la quantité d'un liquide nécessaire à utiliser. Les dosages se font en masse avec des solutions saturées. Déterminer des solutions moins concentrées est compliqué. De plus, comme on ignore ce qui se passe lors d'une dissolution, la fabrication de solution, si elle est envisageable est par la suite problématique à doser à moins de faire intervenir des indicateurs colorés.

Dans le domaine de l'analyse chimique, on doit à Gay-Lussac l'élaboration des premiers dosages volumétriques quantitatifs de précision. C'est avec Gay-Lussac qui introduit les mots titrage et solution normale¹ (1824) que se fonde la chimie analytique. Capable de réaliser un dosage colorimétrique en deux minutes, il est à l'origine d'une méthode de dosage direct des ions argent (*Instruction sur l'essai des matières d'argent par voie humide, 1832*), de la soude, la potasse, des carbonates grâce à une burette de 50 millilitres à 100 traits et à tube latéral de sa fabrication. Il préconise l'usage d'un indicateur coloré (tournesol du bleu ou rouge) ainsi que d'un papier sous le récipient transparent de dosage. Il estime pouvoir réaliser un titrage avec une précision de 1%. Ceci est dû en partie au fait qu'il perfectionne de 1820 à 1840 ses modèles de burette et de pipette (la première date de 1824 et la dernière de 1832). La burette de Gay-Lussac sera remplacée à partir de 1855 par le modèle à pince d'arrêt de **Karl Friedrich Mohr**. Quant à la pipette de Gay-Lussac de 1832 elle est la parfaite représentation du modèle que l'on utilise encore aujourd'hui. Pour les liquides dangereux, il préconise le prélèvement à la poire. Pionnier dans le domaine de la précision, il préconise également de peser plusieurs fois et de répéter les dosages afin d'affiner les mesures et les valeurs des titres obtenus.

Mohr fabrique ses propres instruments. Il va perfectionner la burette de **Gay-Lussac** en modifiant sa colonne et en lui adjoignant une pince d'arrêt, la pince de Mohr, qui rendra son utilisation plus pratique. Pour le dosage des ions argent, il va utiliser une solution d'ions chlorure ainsi qu'un sel de chrome. C'est la première mise en évidence d'un indicateur coloré de fin de réaction.

Mohr utilise aussi des étalons primaires, dont il est l'un des premiers à en faire usage et à en définir l'utilisation : ces substances solides de haute pureté et inaltérables sont d'une aide précieuse dans la détermination des concentrations d'espèces et pour l'étalonnage dont ils assurent la précision. Grâce à l'acide oxalique ou au

¹ On ne parle pas encore de solution ou de solide étalon. Les solutions de référence sont appelées liqueur d'épreuve.

disulfate ferreux de diammonium, plus connu sous le nom de sel de Mohr, il peut doser la soude, le permanganate de potassium puis les acides, l'eau oxygénée, etc.

S'il utilise la burette et la pipette qu'il améliore, il invente également la pipette graduée donnant au chimiste dosant par colorimétrie tout le matériel nécessaire à ses manipulations.

1791, **Descroizilles** utilise des tubes en verre gradué appelés polymètres pour doser des alcalis*.

1818, **Gay-Lussac**, Méthode pour titrer la potasse

1820, **Gay-Lussac**, Méthode pour titrer la soude

1824, **Gay-Lussac**, Degré d'alcool dans le vin. Degré de Chlore actif. Titrage et Solution Normale

1832, **Gay-Lussac**, Invention de la Pipette Moderne. Titrage de l'argent.

1856, Méthode de **Mohr** pour le dosage des ions argent.

Comme l'on peut le remarquer avec les solutions colorées, si elles sont dosées par un titrant (étalon primaire ou secondaire) incolore, la solution sert d'indicateur de fin de réaction. Les dosages par comparaison de teinte ou par utilisation d'un spectrophotomètre permettent d'obtenir la concentration de la solution inconnue.

Loi de Beer-Lambert

1760, *Photometria*, **Heinrich Lambert**, étudie le trajet rectiligne de la lumière au travers d'un milieu. Il énonce une loi de l'absorption. Il introduit pour les étoiles le terme albedo.

1854, *Einleitung in die höhere Optik*, **August Beer**, énonce une loi d'absorption dans les milieux transparents possédant la concentration c et la longueur d'échantillon x . K_c est le coefficient d'extinction de la solution.

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-ax}$$

La loi de Lambert

$$\Phi = \Phi_0 \cdot \exp(-K_c \cdot c \cdot x)$$

la loi de Beer

Les deux lois utilisent le comportement du flux lumineux Φ au travers d'un milieu transparent. La loi de Beer-Lambert, telle qu'elle est connue aujourd'hui utilise la transmittance T , l'absorbance A et l'intensité lumineuse I . Ainsi K_c correspond à ϵ , le coefficient d'extinction molaire à un facteur constant près.

$$T = \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad \text{et} \quad A = -\log T$$

OBSERVER

Matières colorées

- Molécules organiques colorées : structures
- Molécules à liaisons conjuguées
- Indicateurs colorés
- Faraday, Kekulé, Hückel,
- Kekulé, Pauling, Hückel
- Griess

Molécules organiques colorées

Les molécules terpéniques, les molécules aromatiques et les molécules à longues chaînes conjuguées sont susceptibles d'être colorées. Historiquement, le benzène, molécule fondamentale de la chimie des indicateurs colorés et l'ensemble des composés qui lui seront rattachés étaient associés aux terpènes, ces molécules odorantes que l'on trouve dans les huiles essentielles. D'où la dénomination de cette famille comme étant celle des composés aromatiques. L'histoire du benzène représente un point d'achoppement particulier dans la représentation des idées et leur évolution concernant la liaison chimique à l'époque où l'on commençait à concevoir la valence, il semblait curieux que deux atomes puissent se lier plusieurs fois ensemble.

Découvert par **Michaël Faraday** en 1825 dans le gaz d'éclairage de Londres, le *bicarburet d'hydrogène*, fut obtenu par **Eilhard Mitscherlich** (1833) à partir de la gomme de benjoin dont la molécule active avait été baptisée acide benzoïque. Par réaction de la chaux sur l'acide benzoïque, Mitscherlich obtient la Benzine, que **Laurent** proposera d'appeler Phène mais c'est la francisation du nom allemand que l'on connaîtra : le benzène. Combinant plusieurs mystères (celui de sa réactivité, de son apparente insaturation et vraisemblablement possédant une formule cyclique), le benzène et ses dérivés sont rangés avec les terpènes sous l'appellation de *composés aromatiques*.



Le benzène de Claus, Dewar, Ladenburg, Armstrong, Thiele, Kekulé et Robinson.

Son analyse donna pour cette molécule une structure chimique cyclique qui devait aboutir à comprendre la valence du carbone, ses possibilités d'association tant avec d'autres atomes qu'avec lui-même, sa géométrie et mener de la notion d'insaturation à celle de liaisons multiples pour lesquelles **Hoffman** avait déjà entrevu (1866) d'ajouter des suffixes -ane ; -ène et -yne pour les trois séries selon leur degré d'insaturation.

L'insaturation représentait au XVIII^e siècle, l'idée d'espèce manquante dans la structure attendue par rapport à laquelle pour chaque atome son atomicité (sa valence en terme moderne) avait été déterminée. L'exemple le plus connu de l'époque (1794) est la fameuse liqueur des quatre hollandais (ClH₂C-CH₂Cl) obtenue à partir d'éthanol additionné d'acide sulfurique puis de dichlore gazeux. Le composé intermédiaire obtenu n'est autre que l'éthylène H₂C=CH₂ pour lequel on constatait que les atomes de carbone possédaient ce qu'on appelait une *lacune de saturation* qui deviendrait par la suite une *insaturation*. C'est **Kekulé** qui propose cette première

expression en 1861 alors qu'il étudie les acides fumarique et maléique et il n'envisage pas encore la possible existence de liaison double pour le carbone et encore moins qu'il puisse en établir avec lui-même.

L'exemple de l'acide fumarique et maléique est cependant à retenir puisque l'isomérisie Z/E se doit d'être abordée dans la même partie du programme.

Molécules à liaison conjuguées

1825, découverte du benzène par **Faraday** dans le gaz d'éclairage

1857, **Archibald Couper** remarque que le carbone possède « *une puissance combinatoire de 4* »

1858, **William Odling** définit la capacité de substitution d'un radical avec la valeur 1 pour l'hydrogène. Il appelle cette capacité *équivalence* en remplacement de la notion d'atomicité

1861, **Kekulé** interprète les états de valence inattendus des carbones de l'éthylène par une « *lacune de saturation* » que l'on nommera plus tard insaturation.

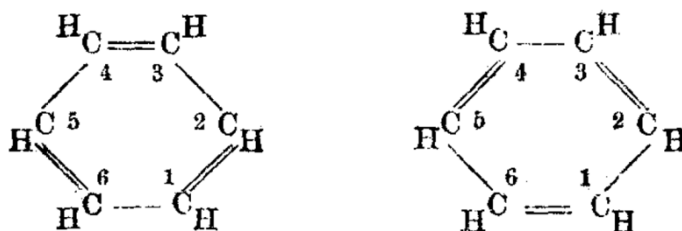
1861, **Joseph Loschmidt** propose une alternance de liaisons simples et double avec la structure $H_2C=C=CH-CH=C=CH_2$ pour le benzène.

1865, **Hoffmann** propose le mot « *quantivalence* » en remplacement d'équivalence.

1865, **Kekulé** propose une chaîne cyclique à six atomes avec alternance de liaison simple et double pour le benzène.

1931, **Linus Pauling** introduit le concept de résonance.

1931, critère d'aromaticité d'**Erich Hückel**



Indicateurs colorés

La synthèse et la découverte des indicateurs colorés suivent celles des composés colorés de fabrication industrielle. Elaborée à des fins pharmaceutiques, de détection biologique, de détermination d'équivalence ou d'étalonnage spectrophotométrique, les indicateurs colorés sont donc de différentes natures suivant les propriétés du milieu concernés.

1833, **Ferdinand Rose**, met en évidence la réaction du biuret entre un sel de cuivre II et l'albumine, *Über die Verbindungen des Eiweiss mit Metalloxyden*

1856, **William Perkin** tente de synthétiser de l'aniline à partir de la quinine. Il obtient un colorant mauve qu'il produit de manière industrielle.

1858, **Johann Griess** réalise le premier composé diazoïque. Il met au point le test de détection des composés nitré.

1871, **Adolph von Baeyer** synthétise la fluorescéine et la phénolphtaléine.

1884, **Pierre Bottinger** synthétise le Rouge Congo.

1932, **Gerhard Domagk** utilise un colorant azoïque sulfamique comme antibactérien et antistreptococcique.

OBSERVER

Matières colorées

- Liaison covalente
- Formules de Lewis ; géométrie
- Isomérisation Z/E
- Lewis, Langmuir, Pauling
- Lewis, Nyholm, Gillespie
- Bayer, Hoffmann

Liaison covalente (simple)

La covalence suit la notion de valeur que tentent de mettre au point les chimistes pour comprendre les associations des atomiques. Après **Berzelius**, **Gay-Lussac** (1815), **Dumas** (1830), **Wöhler et Liebig** (1832), **Laurent** (1834), **Gerhardt** (1842), les chimistes distinguent dans les molécules tant une partie qui peut s'avérer inerte (et qui prend le nom de radical chez Gay-Lussac, Dumas et Liebig, de noyaux ou de résidu chez Laurent) que celle, finale, interchangeable qui va conduire non seulement à introduire en chimie organique une approche juste de la réactivité des espèces via l'idée de substitution nucléophile, mais également à formuler la notion de valence et de combinaison des atomes entre eux. Sur cette dernière piste, **Archibald Couper** est le premier à utiliser un symbole de liaison entre le radical et sa terminaison, sous la forme de pointillés (1857) pour commencer puis par un trait plein (1858).

Couper a également remarqué à la même époque que certains atomes possèdent des pouvoirs combinatoires particuliers et différents selon leur nature. Il s'est notamment intéressé au carbone pour lequel il indique une « *puissance de combinaison la plus forte de 4* ». Contrairement à ce qu'excluait la théorie dualistique de Berzelius, il indique que le carbone peut se combiner avec lui-même et former soit des chaînes soit des cycles. Il indique que le carbone peut se combiner à différents degrés avec lui-même.

La même année, alors que finalement Couper ne fait que décrire la valence du carbone, cette notion va faire son apparition (même si elle se nomme alors « équivalence » en remplacement du mot atomicité). C'est en 1858 que **W. Odling** définit la capacité de substitution d'un radical en lui donnant le nom d'équivalence (avec la valeur 1 pour l'atome d'H). Le mot ne prend pas. Il est remplacé par *quantivalence* par **Hoffmann** en 1865 et réduit à valence par **H. Wichelhaus** en 1868. A l'aide de la valence et de la représentation de la liaison chimique sous la forme d'un trait plein, **Edward Frankland**, chimiste et professeur, propose des représentations simples et efficaces des molécules où l'on pourra distinguer les atomes et les associations entre eux. Frankland utilise pour ce faire la notation d'**Alexander Crum Brown** qui date de 1864 (un atome dans un rond relié par un trait à un autre atome). Elle lui permet de représenter les liaisons doubles dans les acides carboxyliques, les cycles, mais aussi des représentations d'O₂ ou de N₂ à deux, trois ou cinq liaisons. Frankland introduit également en 1866, les écritures condensées Me, Et, Pr, Bu, All pour les groupements méthyle, éthyle, propyle, butyle et allyle.



Notation de A.C. Brown, 1864

En 1916, **Walther Kossel** et **Gilbert Newton Lewis** vont proposer deux modèles différents de l'atome, se basant sur l'électron qui va servir à la liaison chimique. Le modèle de Lewis est cubique. Il range les électrons soit par 2 soit par 8, ce qui lui permet de décrire tous les atomes jusqu'à l'argon ($Z=18$). Lewis s'appuie sur les travaux de **Richard Abegg** et sur la notion de valence ainsi que sur celle d'état d'oxydation (W.H. Latimer 1938). Pour Abegg, l'écart maximal entre les états d'oxydation d'une espèce chimique ne peut dépasser 8. Ce nombre avait déjà fait son apparition dans les travaux des chimistes notamment pour classer les éléments avec la règle de l'octave de **Newlands** (1865). Combinant l'idée géométrique du cube à 8 sommets et les 8 électrons qu'il peut y disposer, Lewis arrive à la création de plusieurs notions et concepts qui vont lui permettre d'appréhender la liaison chimique qu'**Irving Langmuir** qualifiera de covalente en 1919.

1812, **Berzelius** imagine des phénomènes d'attraction et de répulsion entre les ions de charges opposées².

1852, **Edward Frankland** élabore la notion de valence.

1858, **Archibald Couper** matérialise la liaison interatomique par –.

1893, **Alfred Werner** élabore la valence principale et la valence secondaire pour les composés de coordination.

1904, **Richard Abegg** élabore la règle selon laquelle la différence entre les valences maximales d'un atome est généralement de 8.

1916, **Gilbert Newton Lewis** définit la liaison entre espèces non polarisées ou ionique par la mise en commun d'un doublet d'électrons. Il approche la règle de l'octet par l'intermédiaire de la règle d'Abegg.

1916, **Walther Kossel** élabore l'électrovalence et le modèle de la liaison ionique. Il définit la règle de l'octet. Le mot employé par Kossel n'est pas ionique mais électrovalence.

1919, **Irving Langmuir**, « propose d'appeler covalence d'un atome, le nombre d'électrons que chaque atome partage avec son atome voisin ».

1927, **Robert Nevil Sidgwick** définit la liaison dative et applique la théorie de la liaison covalente de Lewis et Langmuir aux molécules inorganiques et notamment aux éléments de transition.

1928, **Linus Carl Pauling**, utilise les travaux de **Heitler**, **London** et **Lewis** pour élaborer une théorie de l'hybridation des orbitales. Il définit ainsi sa théorie de l'hybridation, introduit la liaison dirigée (polarisée) et le recouvrement orbitalaire. Ces travaux lui permettent de décrire la molécule de méthane et quelques autres molécules simples obtenues à partir des atomes d'azote et d'oxygène.

1931, **Pauling** redéfinit la liaison chimique. Introduit le concept de résonance.

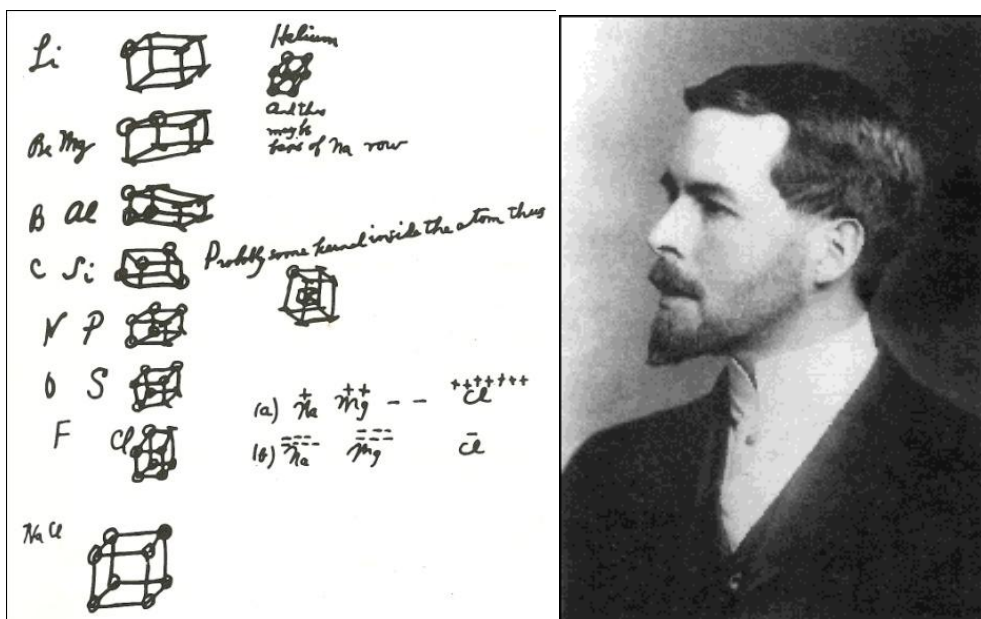
1931, **Erich Hückel** élabore le calcul des énergies des niveaux pi dans les orbitales moléculaires.

² Il introduit les termes électropositivité et électronégativité.

1932, **Linus Pauling** donne une définition quantifiable de l'électronégativité.

Formules, Schémas ou Représentations de Lewis

Nous ne citerons ici que les travaux de Lewis sur les schémas qui portent aujourd'hui son nom et leurs conséquences. Dès 1902, **Lewis** décrit des structures atomiques cubiques où certains des atomes peuvent représenter des électrons. Au cours de cette période féconde entre 1902 et la publication de son article sur la liaison chimique en 1916, Lewis s'intéresse à la relativité, à la symétrie et aux transformations de Lorentz. Il introduit les notions d'*activité chimique* et de *fugacité* (1908). En 1916, Lewis expose son idée de partage d'électrons entre deux atomes. Il y décrit des atomes comme des sphères dures, impénétrables, s'entourant d'autres atomes pour satisfaire à la règle de l'octet qu'il invente à partir de la règle d'Abegg. Lewis introduit le fait que chaque partie inaltérable de l'atome (en fait le noyau et les couches inférieures du nuage électroniques) devrait être noté par le symbole de celui-ci. Son modèle appliqué aux différentes périodes de la classification induit la notion de sous couches et de couche de valence. Tandis qu'il approche de l'introduction de ses symboles, Lewis cite **A.L. Parson** avec qui il considère que l'électron ne représente pas uniquement une charge électrique mais également un magnéton, c'est-à-dire un petit aimant. Lewis et Parson devancent la découverte du spin de l'électron.

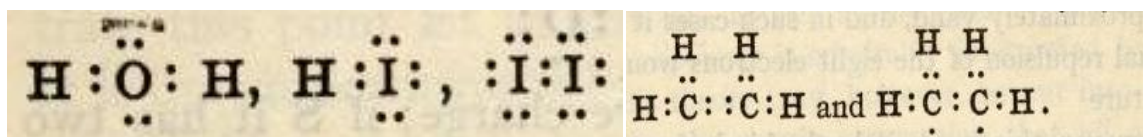


Les premiers schémas de Lewis. Une tentative de comprendre la liaison moléculaire. On remarquera encore une fois, depuis Platon en passant par Ampère, comment le modèle simple des figures géométriques inspire les savants...

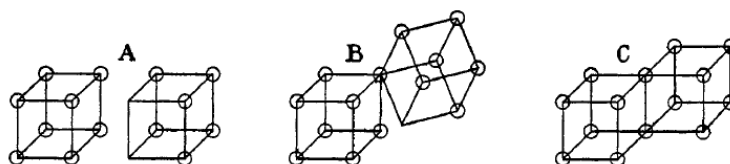
Bien qu'il n'utilise pas le tiret pour la liaison, il décrit ainsi le dichlore sous l'expression Cl:Cl, ce modèle lui permet alors de donner les structures simples de molécules et au passage d'explicitier la structure de l'ion ammonium. Son modèle permet également de proposer une structure pour le dioxygène et pour l'éthylène même si Lewis hésite entre une liaison double représentée par O::O ou une liaison simple avec un électron célibataire sur chaque atome. Lewis introduit ce qu'il appelle les « *odd atoms* », des atomes portant un électron célibataire, concept qui sera à la base de celui des radicaux libres. En associant son modèle à la théorie des anneaux de Baeyer, Lewis abonde dans le sens que les formes les plus stables et probables des molécules sont celles où les

liaisons doubles ou triples sont présentes à défaut d' « odd atoms », ce qui est une règle fondamentale en mésomérie. Ainsi pour l'acétylène, il note $\text{H}:\text{C}::\text{C}:\text{H}$. Lewis poursuit en expliquant l'augmentation de l'acidité d'un composé via l'effet inductif, associant la théorie électrochimique de Berzelius et Davy à celle de la valence.

Il tente même pour finir de s'attaquer aux complexes et à l'explication de leur couleur. En 1921, Lewis définit la *force ionique* pour expliquer les problèmes de dissolution des électrolytes. Ces travaux le mènent ensuite en 1923 à définir la nature de la liaison chimique et à définir les acides et les bases qui portent son nom et qui englobe les définitions d'Arrhenius (1884), Bronsted et Lowry (1923) ainsi que les complexes de Werner (1893).



Les raisonnements de Lewis peuvent lui permettre d'entrevoir la géométrie des molécules, toutefois à la lueur de son modèle, on ne peut que constater qu'elle se borne au tout au plus à être contrainte à la géométrie tétraédrique ou octaédrique.



Un schéma de Lewis ne peut donc en aucun cas donner des éléments de géométrie d'une molécule

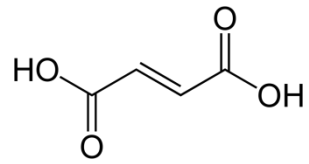
Cette stéréochimie d'au-delà du tétraèdre, qui devra convenir aux molécules organiques et inorganiques fut développée par Nevil **Sidgwick**

1940, **Nevil Sidgwick et Powell** établissent en lien entre la structure d'un composé complexe, son nombre de ligands et le nombre de paires d'électrons non liant qu'il possède.

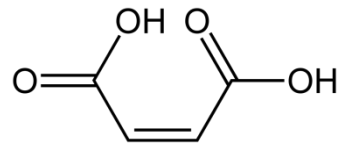
1957, **Ronald Gillespie et Ronald Nyholm** développent la méthode V.S.E.P.R. à partir des travaux de Sidgwick et Powell.

Isomérie Z/E

1888, **Bayer** propose cis et trans. La dénomination cis et trans sert à décrire la position des substituants d'une molécule par rapport à un plan contenant une grande partie de celle-ci. On l'utilise ainsi pour comparer la différence de position des substituants prédominants d'un alcène ou ceux d'une molécule cyclique comme le cyclohexane. Lorsqu'il n'y a pas de plan on utilise la nomenclature Z et E. L'exemple le plus « célèbre » est celui de l'acide (E)-but-2-ène-1,4-dioïque et de son isomère, l'acide (Z)-but-2-ène-1,4-dioïque plus connus sous le nom d'acide fumarique et d'acide maléique. Ces deux acides mettent également en évidence, par leur différence de points de fusion et d'ébullition, l'importance et l'influence des liaisons hydrogène nous nous auront l'occasion de reparler plus loin. Kekulé s'était rendu compte que la moins grande stabilité de l'acide maléique capable par chauffage de subir une déshydratation en anhydride maléique.



Acide fumarique



Acide maléique

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Cohésion et transformations de la matière

- La matière à différentes échelles
- Particules élémentaires
- Interactions fondamentales
- Radioactivité naturelle
- Radioactivité artificielle
- Histoire de l'Univers
- Thomson, Rutherford, Chadwick,
- Einstein, Maxwell, Higgs, Curie
- Becquerel, Curie
- Curie, Joliot

La matière à différentes échelles

Pour comprendre la matière à différentes échelles, on peut suivre l'évolution de l'univers de sa création après le Big Bang jusqu'à une température et une pression assimilée à ce que l'on observe sur Terre. Il est à noter que dans l'espace où les conditions diffèrent, des formes moléculaires inconnues de notre planète ont été détectées à l'aide des télescopes orbitaux.

T (K) et P (bar)	Briques élémentaires	Commentaires
Normales	Atomes, ions, molécules	La matière s'organise sous trois états principaux, solide, liquide et gaz
3000 à 150 000 K	Atomes	Les électrons s'associent aux noyaux pour former les atomes
5 à 10 milliards de degrés	Proton, neutron, électrons	L'agitation thermique ne permet pas l'organisation atomique. Le découplage neutronique et l'ère leptonique assurent la stabilité des particules
11 mille milliards de degrés	Particules et antiparticules : antiproton et positron (antiélectron)	Temps de la baryogénèse asymétrique. Les collisions entre particules et antiparticules sont favorables aux particules.

L'Histoire de l'Univers contient diverses époques depuis le Big Bang jusqu'à aujourd'hui où l'on trouve les différentes étapes de la création des interactions, à leur séparations, de la transition entre l'énergie (rayonnement) la stabilité de la matière, de la combinaison de la matière à la fabrication des éléments chimiques et enfin des Ages Sombres où la température moyenne de l'univers est de 3000 K à aujourd'hui en passant par la création des amas stellaires et nébuleux en passant par l'allumage des étoiles et la formation des planètes et des galaxies (Ages Sombres, Formations des Grandes Structures, Formation des Galaxies, Réionisation, Expansion et Accélération).

Particules élémentaires

L'idée d'élément, est très ancienne, puisqu'elle remonte aux « arché » des philosophes de l'Antiquité d'avant Empédocle. Avec la tétrade d'Empédocle et de ses successeurs dont Aristote, la notion d'espèce fondamentale se développe et l'on voit dans l'élément la fraction ultime de la matière. Pour Boyle, l'élément est ce qui est

indécomposable. A partir des travaux de Thomson, Soddy et Aston, l'élaboration des spectromètres de masse vont pouvoir se transformer en cyclotron et en accélérateurs de particules devenus des collisionneurs. L'idée vient de Rutherford qui prit les noyaux issus de la radioactivité alpha pour bombarder des éléments plus volumineux. Dès lors on peut considérer les *briques élémentaires* qui font la nature à différents niveaux selon la température et la pression imposée montrant que la notion de continuité dans la matière n'est qu'un leurre issu de notre perception et qu'en fait, aussi improbable que cela puisse paraître, le monde est bien de nature quantique...

1897, découverte de l'électron par **Joseph Thomson**

1910, détermination de la charge de l'électron par **Robert Millikan**

1911, découverte du noyau par **Ernest Rutherford**

1919, découverte du proton par **Ernest Rutherford**

1932, découverte du neutron par **James Chadwick**

Interaction fondamentales

L'idée d'unir les interactions pour « *connaître la pensée de Dieu* » est celle d'Albert Einstein entre 1920 et 1922. Il va travailler par la suite jusqu'à sa mort sur ce modèle d'unification des deux interactions connues à son époque, la gravitation et l'interaction électromagnétique sans succès. Déjà considéré comme un savant dépassé en 1933 lorsqu'il se retire à Princeton, Einstein s'est opposé entre 1925 et 1935) ma mécanique quantique de son ami Niels Bohr dont l'assurance et l'éloquence auront réussi à venir à bout des réticences de ses adversaires. Avec l'élaboration du paradoxe EPR en 1935, Einstein pensait cependant de son côté montrer en définitive l'incomplétude de cette théorie. En 1939, Einstein est sollicité pour écrire au président Roosevelt et lancer la recherche atomique aux Etats-Unis. Les désastres d'après guerre le « contraignent » à militer contre l'arme nucléaire. De ses travaux émergent deux idées : quelles sont les interactions fondamentales ? Quelles sont les particules fondamentales ? A la suite de ses interrogations, une troisième idée se fait jour, selon laquelle chaque interaction possède un « messenger. » cette théorie de la particule qui transporte une interaction fait dire à Feynman « croyez moi, la vraie nature du photon est bien celle d'une particule ». Autrement dit, si les particules se comportent comme des ondes, la nature première de la matière est une fois de plus particulière (ou quantique).

1687, **Newton** formalise interaction gravitationnelle

1905, Mise en évidence du photon

1865, **Maxwell** formalise l'électromagnétisme

1911, mise en évidence des particules alpha et bêta

1934, **Fermi** formalise la désintégration bêta

1979, mise en évidence des gluons

1934, **Hideki Yukawa** formalise l'interaction forte

1983, mise en évidence du Z^0 et des W^+ et W^-

<u>Interaction</u>	<u>Messageur</u>	<u>Commentaire</u>
Electromagnétique	Le Photon	Le photon comme d'autres particules est considéré de masse nulle à moins qu'elle ne soit pour l'instant indétectable...

Forte	Le Gluon	Prédit en 1965, mis en évidence en 1979
Faible	Les Bosons Z^0 , W^+ et W^-	Mise en évidence au CERN (1973) puis détecté dans la grande chambre à bulle du CERN
Gravitation	Le Graviton	Le graviton n'a toujours pas été observé ou détecté

Radioactivité Naturelle et Artificielle

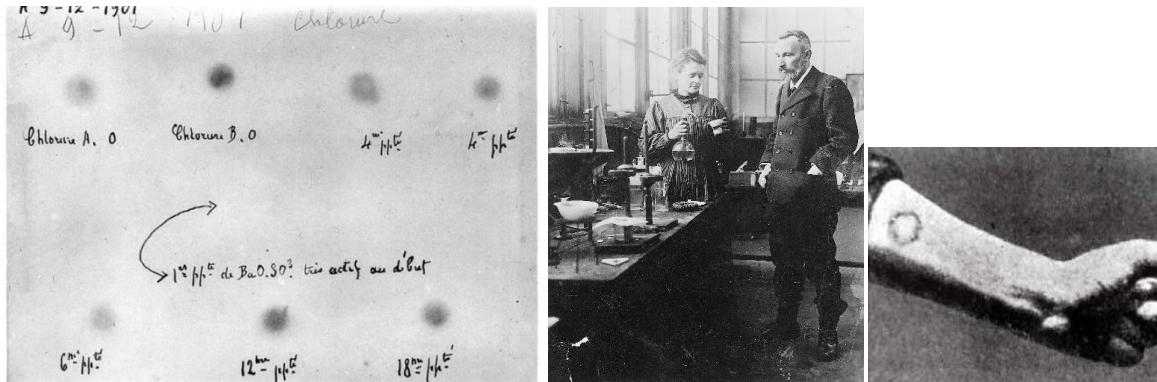
C'est Henri Becquerel qui, suivant la tradition familiale, va travailler sur les domaines de la fluorescence, la phosphorescence, puis finalement sur les rayons X : depuis la découverte des Rayons X, il veut savoir s'il peut y avoir un lien entre les deux phénomènes. Il décide donc d'exposer au soleil, différents types de minéraux puis de les enfermer dans un carton opaque, portés par une plaque photographique achetée chez les frères Lumière. Lorsqu'il réalise cette expérience avec des sels d'uranium, Henri Becquerel découvre que la plaque est imprimée. Ce qui est plus surprenant, c'est que les plaques vierges entreposées dans le même tiroir que les sels d'uranium le soit aussi.

Henri Becquerel pense alors que les sels émettent des rayons X. Après plusieurs expériences, il découvre qu'il s'agit d'une propriété particulière de l'uranium de produire des rayons de type rayons X mais qui n'en sont pas. Il les nomme donc *rayons uraniques*. Sa découverte est présentée à l'*Académie des Sciences* et fait sensation. Tandis qu'il fait quelques expériences supplémentaires qui impressionnent le radio-physicien Crookes, c'est Pierre Curie et Marie Sklodowska qui s'intéressent à leur tour aux rayons de Becquerel et vont découvrir le radium et le polonium (1898). Cette découverte est d'autant plus remarquable qu'ils travaillent dans un vieux hangar mal éclairé, mal aéré, mal isolé à la toiture trouée et aux vitres en partie brisées. Si Antoine Nollet avait réussi autour de 1770 de faire de la science expérimentale un enseignement incontournable, les Ecoles et les Universités ne possèdent que peu de laboratoire de recherche. Moissan, Wurtz, Pasteur, connurent ainsi les inconvénients et les déboires d'utiliser le matériel des salles de cours, de travailler dans un couloir, sous une sous pente à côté de quelques élus et privilégiés comme Saint Claire Deville ou Dumas. La situation s'arrangea pour Pasteur au détour des années 1870. Pour la dynastie Becquerel, ceux-ci bénéficiait d'un laboratoire au Muséum d'Histoire Naturel où Antoine César réussit à force d'intrigues et de demandes auprès de Gay-Lussac et d'Arago d'obtenir une Chaire de la part de Louis-Philippe.

C'est ainsi, dans cet endroit de la rue Vauquelin qu'ils vont retourner à la main des tonnes de pechblende afin de purifier ce minerai et d'y obtenir de nouveaux éléments chimiques ayant la particularité d'être, selon le mot de Marie, « radioactif ».

Outre les aspects physiques des rayons radioactifs, Pierre Curie expérimente l'effet de ces substances sur sa personne. Il avait pu déjà remarquer que l'utilisation de roches radioactives lui brûlait le bout des doigts. La peau subissait une desquamation et l'on ressentait des fourmillements douloureux qui, chez lui, ne s'estompèrent

jamais. Tandis qu'**Henri Becquerel** avait pu constater par hasard l'échauffement qu'il avait ressenti sur sa poitrine à laisser un échantillon de radium dans la poche de sa veste, Pierre Curie colle sur son bras un échantillon qui ne le quitte pas durant dix jours. Après cette durée d'exposition, une plaie ouverte accompagne la brûlure. Il faut deux mois pour qu'elle cicatrise.



1896, **Henri Becquerel** met en évidence les « rayons uraniques » par exposition d'une plaque photographique des frères Lumière au contact d'un sel de chlorure d'uranium.

1898, **Pierre et Marie Curie** isolent des sels de radium et de polonium

1899, **André Debierne**, ami et assistant de Pierre Curie, isole l'actinium

1899, Ernest **Rutherford** nomme les rayonnements alpha et bêta à partir des travaux d'**Henri Becquerel**

1900, les rayons gamma sont identifiés par **Paul Villard**.

1903, **Rutherford** nomme les rayons de Villard, les rayons γ

1930, **Wolfgang Pauli** postule l'existence du neutrino (nommé initialement neutron)

1932, **James Chadwick** découvre le neutron

1933, **Enrico Fermi** élabore l'expression de la théorie de la radioactivité bêta et postule lui aussi l'existence du « petit neutron » qu'il rebaptise neutrino.

1934, découverte de la radioactivité artificielle par **Irène Curie** et **Frédéric Joliot**.

1956, **Frederick Reines** et **Clyde Cowan** mettent évidence l'antineutrino accompagnant la désintégration β^-

1962, **Léon Lederman**, **Melvin Schwartz**, **Jack Steinberger** mettent en évidence le neutrino accompagnant la désintégration β^+

1975, découverte du troisième type de neutrino, le tau

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Cohésion et transformations de la matière

- Réactions de fissions et fusion
- Lois de conservation dans les réactions nucléaires
- Défaut de masse, énergie libérée

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Cohésion et transformations de la matière

- Solide ionique
- Interaction électrostatique, loi de Coulomb
- Solide moléculaire
- Interaction de Van der Waals, liaison H
- Electronegativité
- Haüy, Romée de l'Isle, Bravais
- Gray, Cisternay du Fay, Nollet, Coulomb
- Einstein, Maxwell, Higgs, Curie
- Van der Waals, Hückel
- Berzelius, Pauling, Mulliken

Solide ionique (sur les traces de la cristallographie)

Au début du XVIII^e siècle, **George Louis Leclerc de Buffon** et **Carl von Linné**, classent les espèces animale et végétale. **Wallerius** et **Werner**, deux élèves de ce dernier décident de faire la même chose avec les minéraux tandis que d'autres minéralogistes, **Bergman**, **Cronsted** et **von Born**, allient la nature des minéraux à leur propriétés chimiques, engageant ces pierres dans des expériences comme le faisaient **Black** en versant de l'acide chlorhydrique sur le calcaire, ce qui lui permit de découvrir le dioxyde de carbone.

Mais la nature et les propriétés des cristaux ou des sels (d'ailleurs, est-ce la même chose ?) échappent encore aux savants. **Romée de l'Isle** en 1772 établit un catalogue des cristaux et nomme cristallographie (1783), la science qui les étudie. Au Jardin du Roy, où **Daubenton** est démonstrateur et au Collège de France où il donne des cours d'Histoire Naturelle, il a parmi ses élèves, un jeune ecclésiastique qui sera à l'origine de l'essor de la cristallographie, **René-Just Haüy**.

C'est en exploitant sa maladresse que l'abbé d'Haüy mit en évidence la notion de cristal. Il se rendit compte que lorsqu'on tentait de couper en deux ou de briser ces solides, on obtenait des coupes particulières dont pouvait émerger une structure. Faisant de fines mesures d'angles sur les cristaux, il publie un essai sur la structure des cristaux en 1784 qui va le rendre célèbre. Haüy tente d'y montrer que si les cristaux ont une forme géométrique c'est qu'ils doivent être composés d'assemblages microscopiques ayant la même distribution spatiale que celles que l'on observe à l'œil nu. Ces espèces primitives, il les décrit à l'aide de l'expression molécules intégrantes, qui est celle dont use Avogadro dans sa théorie des gaz pour différencier atomes et molécules. Daubenton en 1782 puis Dolomieu en 1794 utilisent alors le microscope pour observer la nature des cristaux. Ils ne seront pas les seuls. Plusieurs goniomètres deviendront l'arme des cristallographes et des minéralogistes³.

Gabriel Delafosse poursuit avec la volonté de rapprocher la nature des cristaux à la nature de la matière. Il élabore le concept de réseau et de nœud de réseau (1840) et par là même, induit l'idée qu'une matière compacte peut contenir finalement du vide ! A la même époque, c'est cependant l'étude élégante et d'un haut niveau mathématique d'**Auguste Bravais** (1848) qui semble décrire les différentes dispositions de la matière dans un cristal, dispositions géométriques tridimensionnelles qui ne peuvent être infinies

Mais ces cristaux, que sont-ils ? Un nouvel état organisé de la matière ? Quelle est leur nature ?

³Le goniomètre d'application de Carangeot, le goniomètre à réflexion de Wollaston, le cercle à répétition de Borda, le goniomètre à réflexion de Babinet, pour n'en citer que quelques uns...

Interactions électrostatique, loi de Coulomb

1733, *De l'attraction et de la répulsion de deux corps électriques*, de **Charles François Cisternai du Fay** met en évidence l'existence de deux types d'électricité, l'électricité résineuse et l'électricité vitreuse.

1752, *Expériences et observations sur l'électricité*, **Benjamin Franklin** rapporte les résultats de ses expériences atmosphériques à l'aide d'un cerf-volant, d'une clé, d'une bouteille de Leyde, d'une boulette de liège, de carillons électrostatiques et d'une tige en fer. Il distingue l'électricité positive de l'électricité négative. Il tire de ces expériences la conclusion que l'électricité atmosphérique est négative que le l'électrisation polarise en quelque sorte le fluide électrique en l'appauvrissant d'un côté ou de l'autre. Il pense également que la tige métallique qui peut attirer ou repousser l'électricité serait à même de protéger les habitations comme sa propre maison.

1785, **Coulomb** indique dans son *Mémoire sur l'électricité et le magnétisme*, que les charges électriques subissent une influence en raison du carré inverse de la distance qui les sépare et en raison direct du produit de leurs charges*.

Solides moléculaires

L'iode, le dioxyde de carbone, la glace représentent des solides moléculaires pour lesquels il n'est pas aussi aisé de comprendre quelles sont les forces qui provoquent la cohésion de ces espèces à l'état solide. De la même manière, la question se pose de savoir pourquoi, à température ambiante et sous la pression atmosphérique, certains composés sont solides là où d'autres sont liquides ou gazeux. Tant que la liaison chimique reste incomprise tout comme les phénomènes de dissolution et de solubilisation, les états de la matière et leur comportement face à d'autres espèces restent incompréhensibles.

Interactions de Van der Waals, liaison hydrogène

1873, **Johannes Diderik Van der Waals** introduit les interactions qui porteront son nom pour décrire le comportement entre les espèces constituant un gaz réel. Il donne une équation nouvelle des gaz, différentes de celle des gaz parfaits.

1911, **Peter Debye** élabore la théorie du moment dipolaire.

1912, **Luise Lange**, étudiante de Debye, est la première à mesurer le moment dipolaire d'une molécule en solution. Ses travaux sur les fluides ont également permis de mettre en lumière la différence entre un fluide réel et un fluide parfait. Ils lui permirent de montrer qu'une molécule polaire provoquait une déformation du nuage électronique des molécules voisines et l'apparition d'une énergie d'interaction mesurable, l'interaction de Debye dans l'ensemble des forces de Van der Waals que va synthétiser **London** en 1930

1912, **Willem Hendrik Keesom** fournit l'élaboration mathématique de forces intermoléculaires qui prendront plus tard son nom. Il réussit à solidifier l'hélium sous pression en 1926.

1912, *The States of Amin in aqueous solutions*, **Tom Sydney Moore et T.F. Winnill** évoquent pour la première

fois la liaison hydrogène pour justifier que l'hydroxyde de triméthyle ammonium soit une base plus faible que le tétraméthylammonium.

1916, **Gilbert Newton Lewis** définit la liaison entre espèces non polarisées ou ionique par la mise en commun d'un doublet d'électrons. Il approche la règle de l'octet par l'intermédiaire de la règle d'**Abegg**.

1919, **M. Huggins**, définit la liaison hydrogène.

1927, **Robert Nevil Sidgwick** définit la liaison dative et applique la théorie de la liaison covalente de Lewis et Langmuir aux molécules inorganiques et notamment aux éléments de transition.

1928, **Linus Carl Pauling** définit sa théorie de l'hybridation, introduit la liaison dirigée et le recouvrement orbitalaire. Ces travaux lui permettent de décrire la molécule de méthane et quelques autres molécules simples obtenues à partir des atomes d'azote et d'oxygène.

1930, **Fritz Wolfgang London** définit les forces de Van Der Waals qui portent son nom. Il s'agit au départ de la description des forces de répulsion entre deux atomes de gaz rares, attractives à grandes distances mais répulsives à petites.

1931, **Pauling** redéfinit la liaison chimique. Introduit le concept de résonance.

Keesom	Debye	London	Liaison H
0,1 à 0,7 kJ.mol ⁻¹	0,02 à 0,05 kJ.mol ⁻¹	0,1 à 0,2 kJ.mol ⁻¹	10 à 40 kJ.mol ⁻¹
			100 à 200 pm

Electronégativité

Le concept d'électronégativité est issu de plusieurs constatations expérimentales. La loi d'attraction gravitationnelle de Newton (1687) et la loi de l'électrostatique de Coulomb (1785) font définir à Berzelius une théorie dualistique de la matière (1821) dans laquelle deux atomes s'attirent en vertu d'une électropositivité et d'une électronégativité. Berzelius, ne conçoit cependant pas l'existence des charges ioniques. Tandis que l'on commence à comprendre que les associations dans la matière sont dues à des liaisons (Werner, 1896, Kossel et Lewis, 1916), Pauling est le premier à relier finalement la tendance à l'organisation d'un nuage électronique jusqu'à l'octet avec les données physiques des énergies de liaison, après avoir observé que la matière tend à s'organiser vers des structures hétéroatomiques (H₂ et Cl₂ sont moins stables que 2 HCl). Après lui, Mulliken relie également l'électronégativité à l'affinité électronique et à l'énergie d'ionisation d'un atome. Enfin, Allred et Rochow proposent de tenir compte également du comportement du nuage électronique en se basant sur sa formulation à l'aide de la théorie de Slater. Notons enfin que d'autres définitions de l'électronégativité existent...

1932, **Linus Pauling** donne une définition quantifiable de l'électronégativité.

1935, **Robert Mulliken** définit à son tour l'électronégativité par une autre définition.

1958, Troisième échelle d'électronégativité par **A. Louis Allred** et **Eugène G. Rochow**

1983, **R.T. Sanderson** propose une définition faisant intervenir les volumes atomiques.

1989, **Leland Allen**, propose une définition tenant compte des énergies des orbitales atomiques

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Cohésion et transformations de la matière

- Nomenclature des alcanes et des alcools
- Réaction chimique : aspect énergétique
- Hoffmann
- Lavoisier et Laplace

Nomenclature des alcanes et des alcools

La nomenclature des composés organiques suit des règles possédant une certaine cohérence, celle-ci apparaissant généralement à partir des composés en C_5 où les préfixes penta, hexa, hept, octa, non, dec et les suivants sont clairement définis. Les premiers termes de ces séries sont cependant moins logiques car leurs noms sont empruntés de l'histoire des sciences qui leur a conféré des noms communs voire des noms historiques qui ont laissé leur trace dans la nomenclature actuelle.

C'est vraisemblablement en dérivant le mot al-khól, devenu alcool, esprit subtil, que sont apparus les familles alc-ane, alc-ool, alc-ène et alc-yne. C'est Hoffmann qui utilise ainsi de la sorte les autres voyelles de l'alphabet pour fabriquer ces noms. Les premiers termes de chaque série sont alors connus de par la découverte de composés particuliers :

Le butane doit son nom à la découverte d'un acide carboxylique que Chevreul nomme selon sa provenance, l'acide butyrique qui vient du beurre. Le propane, de la même manière, apparaîtra après que Dumas ait découvert, un autre acide gras qu'il nomme propionique

Chronologie du butane

1819, découverte de l'acide butyrique, ainsi nommé par **Michel Eugène Chevreul**

1834, butyrique utilisé comme adjectif

1854, butyle formé comme nom par **Charles Adolphe Wurtz**

1890, l'alcane C_4H_{10} est nommé butane

Chronologie du propane

1847, l'acide propionique nommé par Jean-Baptiste Dumas d'après le préfixe –proto pour premier, et pion pour gras avec le suffixe –ique. L'acide avait été découvert en 1844 par **Johannes Gottlieb**

1854, découverte de l'alcool propylique

1864, découverte de l'hydrure de propyle nommé par **Wurtz**

1860, l'alcane C_3H_8 est nommé propane en anglais

1870, apparition du mot propane en français pour nommer l'alcane C_3H_8

Chronologie de l'éthane

1834, Ethyle, d'après *aether hûlê*, éther de bois, « radical » mis en évidence et nommé par **Justus Liebig**

1850, formation de l'adjectif éthylique pour la médecine

1880, l'alcane C_2H_6 est nommé éthane par **Charles Adolphe Wurtz**

Chronologie du méthane

1776, Alessandro **Volta** met en évidence le gaz des marais. Ce gaz est également connu sous les noms d'esprit de bois ou d'hydrogène carboné

1835, **Dumas** utilise le mot méthylène pour nommer un radical obtenu

1835, méthylique est un adjectif utilisé pour désigner une liqueur obtenue par Jean-Baptiste **Dumas**

1839, Berzelius utilise le mot méthyle pour nommer le radical de **Dumas**

1844, l'alcool CH_4O est nommé alcool méthylique

1868, méthane est déjà utilisé en anglais pour désigner le gaz CH_4 .

1882, Méthane, d'après methu, boisson fermentée, désigne l'alcane de formule CH_4

1894, Méthanol désigne l'alcool méthylique

Aspect énergétique de la réaction chimique

C'est autour des années 1780 – 1782 que Lavoisier et Laplace vont fonder les bases de la thermochimie : Au début de l'année 1780, **Guyton de Morveau** rejoint Lavoisier et le cercle des expérimentateurs admis à l'Arsenal. Deux ans plus tard, il fera part à Lavoisier de son projet de nomenclature chimique qui ne sera pas retenu à l'Académie. La même année, Lavoisier « recrute » **Laplace** pour l'assister dans un nouveau type d'expériences : mesurer les variations de température au cours des transformations chimiques. Ce sont les débuts de la thermochimie.

Laplace et Lavoisier conçoivent ainsi un calorimètre à glace. Grâce à celui-ci il, est possible de montrer qu'au cours d'un changement d'état, un corps pur nécessite de la chaleur (pour passer de l'état solide à liquide et de liquide à gaz) ou bien d'en perdre (pour suivre les transformations inverses). Le calorimètre peut également montrer que la transformation chimique de toute réaction peut induire les mêmes variations de température (*Mémoire sur la Chaleur*, 1780).

Toujours en utilisant la balance, Lavoisier et Laplace vont également montrer que le comportement d'un corps pur par rapport à la chaleur est différent selon sa nature. Ainsi la chaleur dégagée ou absorbée par 1g de chaque corps pur varie avec celui-ci. Les deux savants viennent d'inventer les chaleurs spécifiques (1783).

Ces études sur la chaleur ne feront que confirmer les idées de Lavoisier sur ce qu'il appelle tout d'abord « fluide igné » puis calorique. Au détour des années 1780, chaleur, lumière, électricité, représentent des notions et des idées peu précises. Dans son classement, Lavoisier remplacera le feu (et la chaleur) par le calorique tout en lui gardant sa nature d'élément, ce qui est l'une des deux erreurs célèbres du chimiste.

La seconde aura été de croire que l'oxygène est responsable du caractère acide d'une espèce mise en solution. Cette erreur est restée célèbre puisqu'elle est gravée même dans l'étymologie du mot oxygène (qui génère l'acide). **Davy** et **Gay-Lussac** corrigeront cette définition un peu plus tard (1815). Cependant, la description de la combustion par l'oxygène en vue de la formation d'un oxyde métallique permettra de comprendre ce qu'est une oxydation (par l'oxygène tout d'abord).

« Car rien ne se crée, ni dans les opérations de l'art, ni dans celles de la nature, et l'on peut poser en principe que, dans toute opération, il y a une égale quantité de matière avant et après l'opération ; que la qualité et la quantité des principes est la même, et qu'il n'y a que des changements, des modifications »

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Champs et forces

- Champs scalaires et vectoriels
- Champ Magnétique
- Champ électrostatique
- Champ de pesanteur local
- Hamilton, Gibbs, Heaviside, Wilson
- Gilbert, Poisson, Ampère, Maxwell,
- Faraday, Maxwell

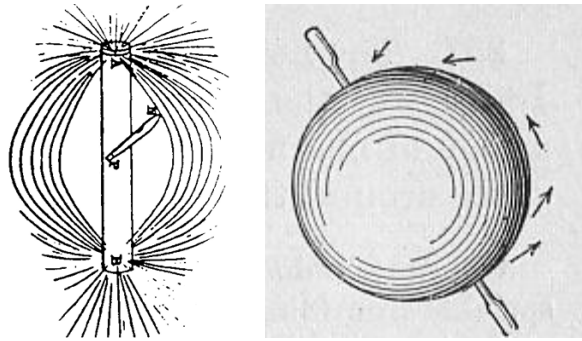
Champs scalaires et vectoriels

La physique analytique découle des travaux de Descartes, Newton et Leibniz qui vont créer d'une part les équations algébriques et travailler à leur résolution. Dans ce domaine, Gauss, Euler, d'Alembert, Laplace, Lagrange, Poisson vont représenter les physiciens mathématiciens les plus à même de transposer un problème physique en une formulation mathématique dont ils vont s'employer à découvrir les solutions. D'Alembert s'intéresse ainsi aux ondes mécaniques, Laplace à la gravitation, Lagrange à la mécanique, Poisson au magnétisme et à l'électrostatique. Mais leurs formulations restent purement scalaire, pilotée par des équations différentielles plus ou moins compliquées.

Si l'on cède à Hamilton l'invention du vecteur, celle-ci est une fois de plus, purement scalaire comme fraction d'un dispositif à quatre coordonnées qu'il nomme quaternion qui peut préfigurer les espaces à quatre dimensions comme l'espace temps ou tout autre espace vectoriel de dimension $n = 4$.

En 1871, Maxwell fait le point sur l'ensemble des concepts utilisés par les physiciens. Il donne des définitions claires des concepts de vecteur, de scalaire, de force, de flux, d'énergie, de potentiel (*Mathematical Classification of Physical Quantities*, 1871) en y incluant des représentations flechées.

C'est Josiah Gibbs et Oliver Heaviside qui, au détour des années 1880 - 1884 transforment les concepts scalaires de l'électromagnétisme et de la physique en leur donnant une nature vectorielle. Ainsi naissent les champs vectoriels dont les physiciens ont besoin pour écrire les équations de Maxwell qui vont être largement réduites par ces transformations.



Lignes de force de Faraday, Terrella de Gilbert

1772, **Louis Joseph Lagrange** introduit le potentiel de gravitation.

1772, **Henry Cavendish** introduit le concept de potentiel électrostatique, la notion de charge et la notion de capacité d'un condensateur.

1782, Dans l'*Etude de la gravitation*, **Laplace** introduit sa fameuse équation « $\Delta V = 0$ ». Le symbole laplacien sera introduit par **Lamé**.

1830, *Intensitas vis magneticae terrestris* de **Karl Friedrich Gauss**. Outre le théorème de Gauss, on y trouve des mesures du champ magnétique terrestre.

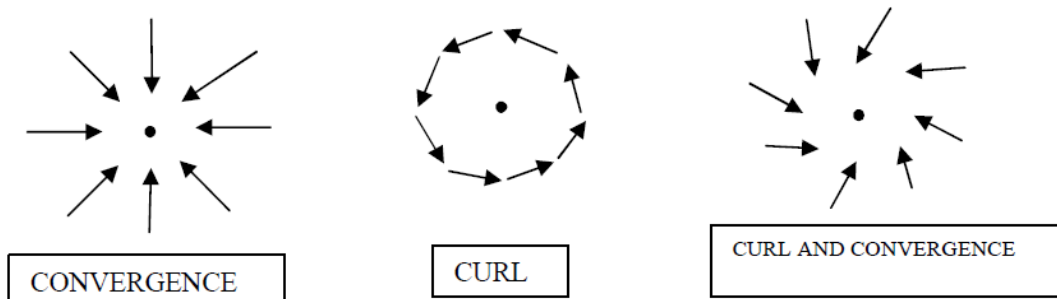
1831, **Michaël Faraday** met en évidence l'influence d'un aimant sur de la limaille de fer.

1838, **Michaël Faraday** utilise l'expression « ligne de force » ou « ligne de force magnétique » pour la mise en évidence d'un effet de champ magnétique, idée qu'il développe jusqu'en 1845 (*On the physical character of line of magnetic force*, 1845).

1843, **Rowan Hamilton** introduit les notions de vecteur, comme sous ensemble des quaternions, des entités mathématiques à quatre coordonnées. Hamilton introduit également l'opérateur nabla. Hamilton décrit un quaternion comme étant composé de quatre nombre, le premier étant le *scalaire*, les trois autres le *vecteur*.

1849, **Michaël Faraday** utilise le terme de champ pour décrire l'organisation topologique du champ électrique et magnétique.

1871, *Mathematical Classification of Physical Quantities*, **James Clerk Maxwell** propose les mots pente (slope), convergence, et boucle (curl) pour décrire les opérations $\nabla \vec{E}$, $\vec{\nabla} \cdot \vec{E}$ et $\vec{\nabla} \wedge \vec{E}$ où l'opération hamiltonien est appliqué graduellement, scalairement et vectoriellement.



1873, *Treatise of Electromagnetism* de **James Clerk Maxwell** introduit (entre autres) la notion de champ qui pourra s'appliquer au champ électrique, au champ magnétique et au champ gravitationnel. Notons que c'est Faraday qui met en évidence les lignes de forces qui deviendront des lignes de champ.

1884, *Elements of Vector Analysis*, **Josiah Willard Gibbs** définit les nombres qui sont des scalaires à séparer des vecteurs. Gibbs note le produit scalaire entre deux vecteurs par un point et le produit vectoriel par un \times . Gibbs définit également le gradient ∇ pour le calcul différentiel et intégral des vecteurs. Il envisage les produits scalaires et vectoriels à l'aide du gradient, ce que l'on notera plus tard le rotationnel et la divergence d'un vecteur.

1888, *The electro-magnetic effect of a moving charge*, d'**Oliver Heaviside**. Il utilise l'écriture en gras pour matérialiser un vecteur.

1893, *Electromagnetic Theory*, **Oliver Heaviside** réussit le tour de force de résumer 12 des 20 équations de **Maxwell** décrites sous la forme d'équations différentielles scalaires sous la forme de 4 équations vectorielles où interviennent le rotationnel, la divergence, les vecteurs $\vec{B}, \vec{E}, \vec{j}$ et la densité de charge ρ .

Champ magnétique et sources de champ

“je vais désormais expliquer par quel pacte de la nature le pouvoir d'attirer le fer appartient à la pierre que les Grecs appellent magnès, du nom de sa patrie, car c'est de Magnésie qu'elle est originaire”.

Lucrèce, de Rerum Natura, Livre VI

« Nous parlerons en son lieu de la pierre d'aimant, et de la sympathie qu'elle a pour le fer. Seul, ce métal emprunte à la pierre d'aimant des forces qu'il garde pendant longtemps, devenant capable de saisir un autre morceau de fer; et l'on peut voir retenus de la sorte toute une série d'anneaux. L'architecte Dinocharès avait entrepris de faire la voûte du temple d'Arsinoé, à Alexandrie, en pierre d'aimant, afin que la statue en fer de cette princesse parût y être suspendue en l'air. La mort de l'architecte et du roi Ptolémée, qui avait ordonné le monument en l'honneur de sa sœur, empêcha ce projet d'être exécuté ». **Pline**, XXXIV, 42

« Il existe, en effet, chez toi une faculté de bien parler de Homère, qui n'est pas un art, au sens où je le disais à l'instant, mais une puissance divine qui te meut et qui ressemble à celle de la pierre nommée par Euripide Pierre Magnétique et par d'autres pierre d'Héraclée. Cette pierre non seulement attire les anneaux de fer eux-mêmes, mais encore leur communique la force, si bien qu'ils ont la même puissance que la pierre, celle d'attirer d'autres anneaux » **Platon**, Ion, 533d

Rappelons que le phénomène magnétique est connu depuis l'Antiquité puisqu'en Magnésie se trouvait des pierres capables de déplacer la poudre de fer. On appelait cette pierre la *magnès lapis* qui prit plus tard le nom de magnétite de formule Fe_3O_4 .

Chronologie du magnétisme

-600, **Thalès de Milet** mentionne l'existence de l'aimant. Pierre de magnésie qui aimante les substances qui contiennent du fer. La *magnes lapis*, la pierre de Magnésie.

1000, Invention de la boussole en Chine

1190, Aiguilles aimantées

1600, *Magnete Magnetisque Corporibus et Telluro Tellure Magnete* de **William Gilbert**, physicien, astronome et médecin anglais. En 1601, il fut nommé médecin de la reine Élisabeth. Il fut aussi le premier représentant en Angleterre du système copernicien de la mécanique céleste.

- Il met en évidence les règles d'attraction et de répulsion des aimants en fonction de leurs pôles. Il montre qu'un aimant coupé en deux, donne deux nouveaux aimants.
- Il montre que la Terre se comporte comme un aimant en étudiant le comportement d'une boussole à proximité d'une sphère de magnétite (on appelle cette représentation physique de la Terre magnétique une *terrella*) réfutant la théorie du continent magnétique ou celle de l'étoile Polaris. Il explique ainsi pourquoi les aiguilles des boussoles pointent ainsi le nord, qui est le nord magnétique terrestre.
- Il pense que le centre de la Terre est composé de fer
- Il montre qu'en chauffant certaines substances, celles-ci perdent leurs propriétés d'aimantation.

Chronologie de l'électrostatique

Antiquité, l'ambre, du grec *ελεχτρον* (électron), est notamment utilisée par **Thalès de Milet**, avec la propriété, une fois frottée, d'attirer les corps légers. Il expérimente le fait de frotter à l'aide d'un chiffon un bâton d'ambre avec lequel il attire la poussière et quelques corps légers.

1600, **William Gilbert** fait la différence entre force électrique et force magnétique qu'il sépare en comparant l'aimant à l'ambre. Ses travaux sur les matières lui permirent de déterminer celles qui étaient capables d'attirer des objets légers. Il use du terme « *électrique* » dans le sens qui est attiré par l'ambre sous l'adjectif « *electricus* » en latin. Il met en évidence que le frottement est responsable de l'électrisation en leur faisant perdre un « *effluvium* » occasionnant par la suite leur propriétés d'attraction.

1646, **Thomas Browne**, forge le mot "electricity"

1672, Machine électrostatique du bourgmestre **Otto Von Guericke (1602-1686)**. Il utilise une ampoule de verre remplie de soufre pulvérisé. Ses expériences furent condensées dans *Experimenta nova Magdeburgica*. Les machines électrostatiques sont des dispositifs qui permettaient de réaliser les frottements de substances électrisables autrement qu'à la main. La tension atteignait 30 000V mais ne produisait que de faibles courants puisque la puissance de ces machines était de l'ordre du watt.

1706, Générateur électrostatique de **Francis Hauksbee**

1729, **Stephen Gray** met en évidence la différence entre conducteur et isolant.

1733, *De l'attraction et de la répulsion de deux corps électriques*, de **Charles François Cisternai du Fay** met en évidence l'existence de deux types d'électricité, l'électricité résineuse et l'électricité vitreuse.

1752, *Expériences et observations sur l'électricité*, **Benjamin Franklin** rapporte les résultats de ses expériences atmosphériques. Il distingue l'électricité positive de l'électricité négative.

1785, *Mémoire sur l'électricité et le magnétisme*, de **Coulomb**, énonce la loi de l'électrostatique

Première Chronologie de l'électromagnétisme : origine des champs A, E, B, H et D

Si les forces magnétiques et électriques apparaissent au détour des observations et des expériences de Gilbert (1600), Coulomb (1785) et Franklin (1747 – 1752), il faut attendre Oersted (1819), Ampère (1820 – 1827), Arago (1820 – 1822), Faraday (1830 – 1835), Wollaston, Henry (1832) puis Maxwell (1873) pour que le lien soit clairement établi entre le magnétisme et l'électricité et pour que se fondent l'électrodynamique et l'électromagnétisme.

Sans entrer dans les détails, indiquons simplement que **Biot** et **Savart** proposent l'expression d'une force magnétique issue d'un élément de courant (1820), **Poisson** celle d'un champ magnétique dû à des aimants (1824) tandis qu'**Ampère** propose un modèle issue d'une boucle de courant (1825). Au détour de 1850, **Lord Kelvin** fait la distinction entre le cas de Poisson et celui d'Ampère. Il appelle B le champ magnétique et H la force magnétique. Notons que les coordonnées du champ de Poisson étaient A et B.

Dans son traité d'électromagnétisme, **Maxwell** traite les champs sous des formes scalaires et non pas vectorielles. Il décrit ainsi l'ensemble des phénomènes à l'aide de 20 équations et 20 inconnues :

(70) In these equations of the electromagnetic field we have assumed twenty variable

quantities, namely,

For	Electromagnetic Momentum	F	G	H
„	Magnetic Intensity	α	β	γ
„	Electromotive Force	P	Q	R
„	Current due to true conduction	p	q	r
„	Electric Displacement	f	g	h
„	Total Current (including variation of displacement)	p'	q'	r'
„	Quantity of free Electricity	e		
„	Electric Potential	Ψ		

Between these twenty quantities we have found twenty equations, viz.

Three equations of Magnetic Force	(B)
„ Electric Currents	(C)
„ Electromotive Force	(D)
„ Electric Elasticity	(E)
„ Electric Resistance	(F)
„ Total Currents	(A)
One equation of Free Electricity	(G)
„ Continuity	(H)

1819, Expérience d'**Oersted**

1820, La loi de **Biot et Savart** : ils établissent l'expression d'une force magnétique pour un élément de courant
 Dès les années 1820, on trouve l'expression du potentiel sous la lettre V que **Laplace** et **Poisson** appliquent aux problèmes de gravitation ou d'électricité.

1821, **Faraday** découvre l'induction

1824, Explication du magnétisme par **Poisson**, sur l'effet d'un aimant

1825, Expression d'**Ampère** de la force magnétique exercée par deux fils l'un sur l'autre, force de composante A et B.

1826, loi de **Georg Ohm** reliant le courant S à la conductivité γ et à la différence des forces électriques E. Ohm écrit $S=\gamma E$ pour une spire.

1832, **William Henry** découvre l'auto-induction

1833, **Frederic Lenz** montre que *Tout circuit métallique déplacé dans le voisinage d'un courant galvanique ou d'un aimant devient le siège d'un courant dont la direction est telle qu'il tendrait à donner au circuit au repos un mouvement de sens contraire que celui qu'on lui a donné.* »

1845, **Franz Neumann** donne la formule $e=-d\phi/dt$, la formule du calcul du coefficient d'inductance mutuelle et il introduit le champ électromoteur $\mathbf{Em} = -d\mathbf{A}/dt$.

Vers 1846, **Thomson**, introduit à son tour le potentiel vecteur \vec{a} qui est lié au champ **B** par l'équation « curl $\mathbf{a} = \mathbf{B}$ que l'on écrirait avec la notation moderne $rot \vec{A} = \vec{B}$. La référence à un potentiel vecteur avait cependant déjà été établie par Neumann, Kirchhoff ou Weber sur leurs travaux d'induction.

1850, Lord **Kelvin** sépare le champ H qui représente les travaux de **Poisson** du champ B qui représentent les travaux d'**Ampère**.

1861, *On Physical Line of Force*, de **Maxwell**

1864, *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*

1865, Maxwell utilise 20 équations et 20 inconnues pour son traité d'électromagnétisme.

1873, *A Treatise on Electricity and Magnetism*

1893, *Electromagnetic Theory*, **Oliver Heaviside** réussit le tour de force de résumer 12 des 20 équations de **Maxwell** décrite sous la forme d'équations différentielles scalaires sous la forme de 4 équations vectorielles où interviennent le rotationnel, la divergence, les vecteurs

Champ de pesanteur local, une analogie avec la loi de la gravitation

Electrostatique	Gravitation
Cas d'une charge ponctuelle q_0 créant le champ électrique E dans lequel se trouve une charge ponctuelle q.	Cas d'une masse sphérique M créant le champ de pesanteur G dans lequel se trouve une masse ponctuelle m.
Charge q_0 qui crée le champ électrostatique \vec{E}	Masse M qui crée un champ de pesanteur \vec{G}
Force électrostatique imposée à une autre charge q $\vec{F} = q\vec{E}$	Force gravitationnelle imposée à une autre masse m $\vec{F} = m\vec{G}$
Potentiel V associé au champ électrostatique $\vec{E} = -\overrightarrow{grad} V$	Potentiel V associé au champ de pesanteur $\vec{G} = -\overrightarrow{grad} V$
Energie potentielle associée à une force conservative $\vec{F} = -\overrightarrow{grad} Ep$	Energie potentielle associée à une force conservative $\vec{F} = -\overrightarrow{grad} Ep$
Forme locale du Théorème de Gauss $div \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon}$	Forme locale du Théorème de Gauss $div \vec{G} = 4\pi\rho$

Pour un champ de pesanteur local \vec{g} de direction verticale dans lequel est plongée une masse ponctuelle m.

On obtient les formules du cours pour l'expression de \vec{P}_{et} et de l'énergie potentielle...

COMPRENDRE, Lois & Modèles

Formes et principe de conservation de l'énergie

- Energie cinétique, Energie potentielle
- Formes d'énergie
- Principe de conservation de l'énergie
- Découverte du neutrino
- Newton, Leibniz, Helmholtz, Kelvin
- Kirchhoff, Helmholtz, Joule,
- Pauli, Fermi, Reines & Cowan

Energie, force et mouvement

Pour comprendre comment s'est conceptualisé la notion d'énergie, il faut bien évidemment remonter à Newton et à sa description des forces, la vis viva, qui est la force du mouvement et la vis insita qui est la force qui s'oppose au mouvement et qui représente l'inertie. Ce principe ayant été abordé par Descartes, celui-ci avait étudié l'inertie par l'intermédiaire d'une balle en mouvement, notamment dans son modèle pour interpréter le trajet de la lumière au travers de deux milieux transparents et de nature différentes. Avec les réflexions de Leibniz, l'avis de Bernoulli s'érigeant en arbitre de la querelle entre Newton et Leibniz, trois concepts s'étaient confondus : quantité de mouvement, force et énergie cinétique.

Ce sont William Rankine, Peter Guthrie Tait et Lord Kelvin qui vont séparer les trois concepts et permettre à ceux-ci de pouvoir se développer sous leur forme moderne. L'énergie étant à la croisée de tous les mondes de la physique, la mécanique, la mécanique des fluides, la thermodynamique, les contributions à l'élaboration de ces concepts viendra donc des réflexions nourries dans ces différents domaines de la physique. Ainsi Fourier, Carnot, Clausius, Joule, Kirchhoff, Helmholtz seront les contributeurs de la fondation de la thermodynamique, de ses principes mais également de la conservation mécanique de l'énergie.

Chronologie du concept d'énergie

1780 – 1784, Thermochimie de **Lavoisier** et **Laplace**. Hypothèse du calorique, mesure des chaleurs de réaction.

1822, *Théorie Analytique de la Chaleur* de **Joseph Fourier**

1824, *Réflexions sur la puissance motrice du Feu* de **Nicolas Carnot**

Le travail élémentaire est exprimé sous la forme $p dv$

1829, **Gaspard Coriolis** donne l'expression $\frac{1}{2} mv^2$ pour expression de la force vive.

1834, *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* de **Benoit Clapeyron** donne l'expression différentielle de la chaleur dQ .

La chaleur est désignée par la lettre Q. La lettre W exprimera le travail. On utilisera donc W pour work et non par T que l'on aurait pu confondre avec la température.

1836, *Cours de mécanique appliquée aux machines* de **Jean-Victor Poncelet** exprime le « travail » d'une force sous l'intégrale de Qdq . Il fait la synthèse des notions de moment d'activité, d'effet dynamique, de quantité

d'action qu'il propose de résumer sous le terme travail.

1840, formulation du premier principe par **James Prescott Joule**

1842, *Remarques sur les forces de nature inorganique*. **Robert Julius Mayer** (1814-1878) énonce un principe de la conservation de l'énergie : $E_T = C_{ste}$

1843, Equivalent mécanique de la chaleur élaboré par **Joule**. Equivalent calorique du travail élaboré par **Adolph Hirn**.

1845, Détente de Joule-Thomson

1847, Joule donne l'équivalent mécanique de la chaleur à « $J = 4,2$ Joules »

1847, *Über die Erhaltung der Kraft*, sur la conservation des forces **d'Hermann von Helmholtz**. Helmholtz part de l'idée que travail et chaleur sont deux formes d'une même force, qu'il appelle force de tension, qui est la force d'un objet lorsque celui-ci est déplacé.

1849 – 1853, **Lord Kelvin** fait la synthèse des travaux de cette nouvelle discipline qu'il baptise *thermodynamique*. Il appelle la force de Helmholtz, l'énergie, du grec *energeia*, qui peut agir.

1855, l'*Energie* de **William Rankine (1820-1872)** introduit les termes *énergie potentielle* et *énergie active* (ou actuelle). L'énergie potentielle remplace la force de tension de Helmholtz. L'énergie active remplace la force vive.

Transformation d'une partie du concept de force à celui d'énergie

Newton	Helmholtz	Rankine	Kelvin
Vis viva	Force vive	Energie active	Energie cinétique
Vis insita	Force de tension	Energie Potentielle	Energie Potentielle
	Conservation de la force		Conservation de l'énergie

Force, énergie et chaleur

Pour comprendre ce qu'est l'énergie, il faut avoir une idée claire des concepts de travail et de chaleur. Historiquement, nous avons vu que sont tout d'abord nés la force et l'inertie. Qu'à la suite du comportement des corps à persévérer ou à modifier leur mouvement sous l'action d'intervention extérieures, se trouvaient les notions d'action et de réaction et donc d'interaction. Par l'intermédiaire de la thermochimie, s'est développée l'étude de la chaleur et par celui des machines, celle du travail, puis, bien évidemment, de l'interaction de ces deux notions l'une avec l'autre.

Travail et chaleur représentent des bilans énergétiques de transfert de flux d'énergie. Un système reçoit ou perd de l'énergie soit par déséquilibre des forces qui s'exercent sur lui (la résultante en est un échange d'énergie sous forme de travail) soit par déséquilibre thermique : la température du corps n'est pas homogène. Il en résulte un échange d'énergie sous forme de chaleur. Ainsi le premier principe de la thermodynamique fait le bilan des gains et des pertes en énergie du système, toujours en variation bien évidemment.

Formes d'énergie

Avec Newton et Leibniz, la création du calcul intégral et différentiel et leur application à nombre de domaines de la physique, le modèle continu de la nature a été celui qui a été admis en physique ondulatoire, en thermodynamique, en mécanique des fluides, car il correspondait parfaitement aux observations macroscopiques que l'on pouvait en faire : ligne de champ, diffraction, interférence. Les partisans de la théorie ondulatoire ont ainsi renié l'existence du corpuscule que ce soit dans les gaz ou dans la nature.

Avogadro, Boltzmann puis Planck, en résolvant le problème du corps noir a montré que la vraie nature de la physique était discontinue et que le monde qui nous entoure était composé d'entités corpusculaire. Aussi, le modèle que l'on se doit d'adopter pour décrire l'énergie doit être associé à celui d'une particule. Dès lors, il n'y a que deux formes d'énergie à retenir :

- L'énergie de mouvement, due à la vitesse de la particule qui est l'énergie cinétique
- L'énergie potentielle, due à l'interaction de la particule avec un champ et qui peut être utilisée

Le tableau des énergies dans le modèle particulaire

Energie électrique	Energie cinétique de l'électron	Alternateur / Récepteur
Energie solaire ou lumineuse	Energie cinétique du photon	Panneau solaire, Crookes
Energie nucléaire (fission)	Energie cinétique du neutron	Alternateur
Energie marémotrice	Energie cinétique des molécules d'eau	Alternateur, Moulin
Energie éolienne	Energie cinétique des molécules « de l'air »	Alternateur, Moulin
Energie chimique (réaction, combustion)		Energie de liaison = énergie potentielle

Les différentes formes d'énergies sont également à associer à leur source de production et au transducteur qui va permettre de les utiliser. Comme toutes les transformations représentent des pertes en fonction de la qualité de la machine qui les transforme, on retrouve finalement l'expression du travail (énergie utile) et de la chaleur (énergie perdue).

Le tableau des énergies dans le modèle ondulatoire

Energie électrique	Propagation d'une onde électromagnétique dans un fil
Energie solaire ou lumineuse	Propagation d'une onde électromagnétique dans le visible + UV + IR
Energie nucléaire (fission)	Propagation d'une onde électromagnétique X ou gamma
Energie marémotrice	Propagation d'une onde mécanique
Energie éolienne	Propagation d'un cou
Energie chimique	

Principe de Conservation de l'Energie. Histoire du neutrino

Comme nous l'avons vu, le principe de conservation est issu de l'idée de conservation de certaines forces. L'histoire du neutrino est lié à la découverte de la radioactivité bêta et à une violation de ce principe lors des mesures et des calculs d'énergie. La radioactivité alpha et bêta est fortuitement découverte par Henri Becquerel (1896). Alors qu'Ernest Rutherford s'intéresse au sujet, il met en évidence que les tâches impressionnée par le sel de radium utilisé par Becquerel contient trois tâches et en fait deux actions différentes : une tache est produite par une particule, le noyau d'hélium. Les deux autres sont dues à un rayonnement. Rutherford distingue alors la radioactivité alpha de la radioactivité bêta. Fermi en tant qu'expérimentateur, s'intéresse alors à cette radioactivité et tente d'en cerner les propriétés. De son côté, Wolfgang Pauli, s'attaque au problème d'un point de vue théorique et au détour des années 1930, la physique des particules a déjà bien évolué, mettant les physiciens sur la piste de découvertes incroyables. Rappelons qu'après l'existence avérée de l'atome, de l'électron, du proton, les physiciens théoriciens sont à même de posséder des outils théoriques suffisamment puissants (relativité, mécanique quantique, mécanique ondulatoire, équation de Schrödinger) pour devancer les découvertes expérimentales.

Les exemples les plus retentissants de l'époque sont :

- Prédiction de la courbure de l'espace temps postulée en 1915 et mise en évidence en 1919 (**Eddington**)
- Prédiction de l'expansion de l'univers par Le Maître en 1927, mise en évidence en 1929 (**Hubble**)
- Equivalence masse-énergie postulée en 1905 par Einstein et mise en évidence en 1939 (**Meitner et Hahn**)
- Dualité onde-corpuscule postulée en 1924 par de Broglie et mise en évidence en 1927 (**Davisson et Germer**)
- Prédiction de l'antiproton postulée en 1931, détecté en 1932 (**Davisson**) et isolé en 1955 (**Segrè**).

Le principe de conservation de l'énergie qui avait jusque là fait ses preuves se retrouvaient en défaut lors des mesures de l'énergie des noyaux et des particules durant les phénomènes de radioactivité bêta. Dans cette transmutation, le noyau mère se transmute en un noyau fille accompagné d'un électron. Les mesures indiquaient que l'énergie de l'électron émis n'avait que rarement la même valeur, ce qui semblait insinuer que le principe de conservation était faux. Wolfgang Pauli fait alors l'hypothèse qu'il existe en fait une troisième particule et que c'est elle qui emporte l'énergie manquante. L'idée est aussi séduisante qu'évidente mais elle se heurte à deux obstacles. Pauli lui-même ne prend pas l'affaire très au sérieux et il communique ses hypothèse sous la forme d'une lettre adressé à ses collègues, lettre qui fut écrite un soir où il avait écumé une fois de plus les bars (A cette période Pauli est en plein divorce et a de gros problèmes d'alcool. Il suit d'ailleurs une psychanalyse faite par le Dr Jung). De plus, personne n'a détecté les fameux rayons. Pauli, ne va cependant pas être seul à imaginer la

possibilité d'un troisième homme. Enrico Fermi, qui travaille aussi sur la radioactivité bêta va s'intéresser de près à son hypothèse. Après que Chadwick ait découvert le neutron dans les noyaux atomiques, Fermi et Pauli travaillent sur l'idée du neutrino, baptisé par Fermi de l'italien petit neutron. Pauli et Fermi profitent alors d'enrichissantes discussions avec Niels Bohr au congrès Solvay de 1933 pour décrire cette nouvelle particule. Bohr, toujours aussi pragmatique face au résultat de la radioactivité bêta avec tout simplement émis l'hypothèse que la conservation de l'énergie n'était plus envisageable à l'échelle subatomique. Grâce au soutien de Fermi et à son intuition, Pauli peut prétendre le contraire et proposer une explication plausible des caractéristiques de ce nouveau type de particule.

Chronologie de la découverte du neutrino

1930, **Wolfgang Pauli** postule l'existence du neutrino (nommé initialement neutron)

1932, **James Chadwick** découvre le neutron

1933, **Enrico Fermi** élabore l'expression de la théorie de la radioactivité bêta et postule lui aussi l'existence du « petit neutron » qu'il rebaptise neutrino.

1934, découverte de la radioactivité artificielle par **Irène Curie** et **Frédéric Joliot**.

1956, **Frederick Reines** et **Clyde Cowan** mettent évidence l'antineutrino accompagnant la désintégration β^-

1962, **Léon Lederman**, **Melvin Schwartz**, **Jack Steinberger** mettent en évidence le neutrino accompagnant la désintégration β^+

1975, découverte du troisième type de neutrino, le tau

AGIR, Défis du XXI^e siècle

Convertir de l'énergie et économiser les ressources

- Puissance
- Loi d'Ohm
- Effet Joule
- Coulomb, Carnot, Newcomen, Watt
- Fourier, Ohm, Fick
- Joule

Puissance et Chevaux-Vapeur

La puissance représente l'énergie par unité de temps. C'est également l'idée de l'efficacité moyenne du travail d'une force. Dans ce domaine, James Watt et James Joule vont faire partie de ces savants avec Coulomb, Ampère et Volta notamment à gagner la postérité en laissant leur nom à une unité en rapport avec leurs travaux dans un domaine nouveau des sciences physiques.



James Watt, James Joule, Georg Ohm, Lazare Carnot, Nicolas Carnot

La révolution industrielle grâce à la machine à vapeur eut lieu en Angleterre entre 1740 et 1870. Grâce à l'utilisation des machines à vapeur associée au régulateur de Watt, les filatures anglaises ont pu commencer à produire en quantité importante et initier de début de l'ère industrielle. Or l'invention de la machine à vapeur est française puisque le premier prototype est confectionné par **Denis Papin** (1690); à **Nicolas Cugnot** pour l'automobile (*Fardier*, 1769), à **Jouffroy d'Abbas** pour le bateau (*Pyroscaphe*, 1783) ou encore aux dirigeables à vapeur (**Giffard**, 1852). Cependant ce sont les ingénieurs anglais qui vont rapidement adapter le procédé au machine de pompage dans les mines de houille anglaise (Newcomen) puis en améliorer le procédé pour les locomotives et les machines de halage ou de levage (Watt). Signalons également la tentative de **Robert Fulton** de vendre le sous-marin baptisé *le Nautilus* ainsi qu'un prototype des navires à aubes aux Français avant que **Benjamin Franklin** ne lui conseille de tenter sa chance aux Etats-Unis. Ainsi ce ne fut pas sur la Seine ou le Rhone que les premiers vapeurs virent le jour après 1801, époque à laquelle **Napoléon** dédaigna en financer le développement mais bien sur l'Hudson et le Mississipi. Si les anglais fabriquent les machines et savent les vendre, watt invente ainsi le concept de cheval-vapeur, les français s'intéressent rapidement à la théorie des machines et il faut citer deux capitaines du Génie tous deux sortis de l'Ecole de Mézières, **Coulomb** et **Lazare Carnot** pour situer le début des différents traités sur les machines qui vont voir le jour.

Le sujet est d'importance et fera l'objet d'un traitement particulier à l'Ecole Polytechnique lorsque celle-ci verra le jour en 1794. **Carnot, Hachette, Poncelet** seront tour à tour professeur enseignant le cours sur les machines qu'ils vont améliorer au fur et à mesure des découvertes entre 1794 et 1850. **Carnot** père, l'Organisateur de la Victoire, joue dans cette histoire un double rôle. Tout d'abord militaire et capitaine du génie, ses recherches sur les machines vont se mener en alternance avec les aléas de sa tumultueuse carrière politique. Tout d'abord député sous la Convention (1791-1792), il retourne aux mathématiques à la physique jusqu'en 1795 où il devient Directeur (un des cinq dirigeants de la France), membre de l'Académie des Sciences (1796), puis évincé par **Barras**, il part en exil pour éviter la déportation ou la guillotine (1797). C'est là qu'il travaille à nouveau sur les machines. Rappelé en 1799 par **Napoléon** devenu Consul puis premier Consul, il retrouve sa place à l'Académie, assure l'intérim en tant que ministre de la Guerre durant la seconde campagne d'Italie avant de poursuivre son mandat politique de tribun sous l'empire. Il quitte définitivement ses fonctions en 1807 et revient aux affaires en tant que ministre de l'Intérieur durant les Cents-Jours. Il est ensuite radié de l'Académie et exilé par Louis XVIII. Depuis sa retraite de Magdebourg, Carnot continue à travailler sur les machines et cette fois ce sont ses deux fils Nicolas, l'aîné, polytechnicien, et son frère Hippolyte qui s'intéresse à un nouveau type de machine, les machines thermiques, dont l'essor est évidemment lié à la machine à vapeur dont on tente de comprendre le fonctionnement théorique. Après la mort en exil de Carnot père (1823), la publication des *Réflexion sur la puissance motrice du feu* (1824) par Carnot fils, qui meurt quelques années plus tard (1832), ce sera le développement de la thermodynamique dont les fondements des machines thermiques seront reconnus à Carnot par **Clapeyron** puis par **Lord Kelvin**. Ainsi de 1783 et le premier vol réalisé par les frères Montgolfier à l'aide d'une machine atmosphérique, en passant par la machine à vapeur, puis les moteurs atmosphériques à combustion et enfin les moteurs à combustion interne (sous pression), l'étude théorique des machines engendrera non seulement l'étude des machines mais également la fondation de la thermodynamique.

Chronologie de la Vapeur

1698, Thomas Savery élabore une pompe d'aspiration pour l'eau des mines.

1712, **Thomas Newcomen** améliore la machine à vapeur pour l'aspiration de l'eau des mines. La machine de Newcomen développait une puissance de 5,5 CV, donnait 12 coups à la minute et chaque coup pompait 45L d'eau. Le rendement de la machine était cependant de moins de 1%. Cependant avant l'arrivée de James Watt, la machine de Newcomen, fut la première véritable machine à vapeur et perdura durant soixante ans.

1765, idée du condenseur de **Watt**. 1770, Régulateur de **Watt**.

1782, Machine de Watt. **James Watt** était fabricant d'instruments de mathématique. Il étudia la machine de Newcomen et vit qu'il était possible de l'améliorer. Dans cette machine, un cylindre métallique est chauffé à l'aide d'une chaudière. C'est dans ce cylindre qu'est vaporisée l'eau et qu'elle est ensuite refroidie. La montée du piston de la machine était due à la pression de la vapeur. La descente se faisait par la pression atmosphérique lorsque l'eau était refroidie à l'intérieur du cylindre. Watt décida de séparer le processus en une chambre de combustion pour chauffer, qu'il isola thermiquement pour éviter les déperditions de chaleur, et une chambre de

refroidissement, un condenseur. Pour accélérer la descente du piston, il utilisa une partie de la pression formée. Sa machine de 1777 devint plus efficace grâce aux améliorations qu'il apporta par la suite.

1784, idée du cheval-vapeur de Watt

1801, **Richard Trevithick** utilisa un moteur à vapeur dans une mine pour déplacer des chargements puis des personnes, la voiture étant placée sur des rails. Son engin atteignait 15km/h. Ces machines fonctionnaient sous une pression de 3,5 atmosphères à une vitesse moyenne de 8km/h.

1802, **Robert Fulton** présente un petit bateau à vapeur capable de remonter le courant de la Seine à 4,8 km/h

1807, **Robert Fulton** présente son premier navire à aube. Ce navire, le *Clermont de Fulton*, long de 45m atteignait la vitesse de 7,5 km/h lui valut le monopole des bateaux à vapeur aux Etats-Unis.

1812, **John Blenkinsop** dessina les plans de la première locomotive utilisée dans les acheminements de houille.

1814, le mécanicien **George Stephenson** conduisit la première locomotive à vapeur.

1825, la première ligne publique de chemin de fer fut inaugurée et Stephenson construisit avec son fils Robert, le *Locomotion*, qui atteignit la vitesse de 25km/h. En 1830, ils utilisèrent une nouvelle chaudière à 25 tubes de **Marc Seguin**⁴ qui leur permit de tracter un train de 14t à 47 km/h.

1859, voiture à vapeur de Thomas **Rickett** atteignait les 15km/h

1872, voiture à vapeur d'**Amédée Bollée** gagnait les 40km/h. Ce fut ce modèle qui inspira par la suite **Benjamin Peugeot** à l'Exposition Universelle de Paris en 1878.

Loi d'Ohm et conductivité

La représentation exacte des phénomènes électriques à l'intérieur d'un fil conducteur a été élaborée par André Marie Ampère entre 1820 et 1827. Il a au passage défini les notions de courant, circuit électrique, inventé le terme électrodynamique pour séparer cette discipline de l'électrostatique, invente et fabrique avec Arago le solénoïde, la spire, entrevoit les électroaimants, la communication à distance par impulsion électrique, le moteur à induction. Disons encore qu'il va réussir à mettre en évidence la force magnétique issue du branchement de la pile, montrer que l'ordre de branchement des pôles inverse le sens de la force et en déduire qu'il circule un « courant » qui possède un « sens ». Il invente le fameux « bonhomme » qui va bientôt porter son nom et qui permet de trouver la direction de la force si l'on connaît le sens du courant. Ampère différencie les piles des machines électrostatiques par l'intensité du courant qu'elles produisent. Il différencie ainsi les charges en

⁴ Marc Seguin est le fils de Thérèse Augustine de Montgolfier, la nièce de Joseph de Montgolfier. Il est admis à l'Académie des Sciences en 1845. Ingénieur, il inventa les premiers ponts suspendus et développa une machine à vapeur.

mouvement (il parle de molécule électrique) que l'on étudie en « électrodynamique » des effets de charges immobiles que l'on étudie en « électrostatique ».

Lorsque Ohm s'intéresse au courant électrique, il a pour modèle un déplacement de courant à l'intérieur d'un fil de section w , de *coefficient de conductibilité* k dans lequel les molécules sont soumises à la force électroscopique $(u'-u)$ dans l'intervalle de longueur considéré. Ohm imagine tout d'abord un conducteur quelconque avec une progression de courant linéaire mais pas forcément horizontale. Il réduit donc sa progression sur un espace de type élémentaire BC où s'exerce l'effet des forces électroscopiques $(u'-u)$ sous l'expression

$$S = kw \cdot \frac{IH'}{BC}$$

Traduisons cette formule avec les notations actuelles :

Le courant S s'écrit sous la forme de l'intensité I .

Le coefficient de conductibilité k , est la conductivité γ

La surface w est la surface du conducteur S

L'élément de longueur BC est la longueur l du conducteur

IH' , à un coefficient près, représente la différence de tension $u' - u$ c'est à dire la différence de potentiel U

On obtient :

$$I = \gamma \cdot S \cdot \frac{U}{l}$$

Ohm aboutit à une formule plus générale reliant l'intensité S à la différence de force électroscopiques A :

$$S = \frac{A}{L}$$

Où L est appelé *longueur réduite* du système et qui s'exprime dans les notation actuelle sous la forme de l'expression de la résistance électrique d'un élément de circuit.

Ohm fait ses mesures avec un galvanomètre astatique d'Ampère puis avec un thermocouple où il évalue la chaleur dégagée selon la nature du matériau qu'il utilise. S'il ne parle pas de résistance dans son mémoire, ses résultats théoriques, par l'intermédiaire de ses formules, permettent de comprendre les résultats de l'influence de la longueur, de la section et de la nature d'un matériau sur sa résistance électrique.

Les nombreuses formes de la loi d'Ohm

La loi d'Ohm s'exprime sous une forme locale et sous une forme globale, le fameux $U=RI$. On notera cependant qu'Ohm ne parle pas en résistance, même s'il la définit avec la notion de longueur réduite mais en **conductibilité** qui s'apparente bien évidemment à la *conductivité*. La loi d'Ohm est donc une loi de conduction du courant et non de résistance au courant.

Entre 1827 et 1888, nombre de notions électriques vont être définies et développées par les électriciens, physiciens et les “télégraphistes.” Si la loi d’Ohm reçoit un accueil plus que glacial de la part de l’intelligentsia allemande où l’instruction donne un jugement sévère sur la méthodologie d’Ohm, les physiciens entrevoient au détour des années 40 et 50 son utilité notamment avec le développement du télégraphe où les longueurs de fil et leur nature vont avoir une importance capitale. Kirchhoff, Wheatstone, Morse d’une part, Maxwell, Heaviside d’autre part vont reformuler et adapter la loi d’Ohm aux milieux électromagnétiques.

Ingénieurs et télégraphes	Electriciens	
$I = G \cdot U$	$I = \frac{U}{R}$	Loi d’Ohm en fonction de la résistance ou de la conductance
$G = \gamma \cdot \frac{S}{l}$	$R = \rho \cdot \frac{l}{S}$	Conductivité et résistivité d’un matériau
$j = \gamma E$		Le vecteur densité de courant en fonction du champ électrique

C’est ainsi que la loi d’Ohm va exister sous différentes formes, reliant la résistance, la tension, l’intensité, la conductance, la résistivité, la conductivité, ces notions étant définies par les physiciens précédemment nommés.

Chronologie de la loi d’Ohm et de l’effet Joule

1785, loi de **Coulomb**

1820 – 1827, travaux d’**Ampère** sur le courant électrique et les molécules électriques

1827, *Die galvanische Kette, mathematisch bearbeitet* de **Georg Ohm**

1828, **George Greene** introduit la notion mathématique de potentiel électrique

1830, Karl Friedrich **Gauss** introduit la notion mathématique de champ électrique

1837, télégraphe de **Wheatstone**

La forme la plus répandue de la loi d’Ohm devient $i = \frac{V}{R}$

1840, télégraphe de Saluel **Morse** qui s’appuie sur les travaux d’**Arago** et **Ampère**.

1840, *On the production of heat by voltaic electricity*, de James **Joule**

1841, *On the heat evolved by metallic conductors of electricity and during electrolysis* de James **Joule**

1850, interprétation de la loi d’Ohm par Gustav **Kirchhoff**

1865 – 1873, Théorie de l’électromagnétisme de **Maxwell**

1880 – 1888, Théorie de l’électromagnétisme de Oliver **Heaviside**. Création des termes admittance, conductance, impédance, inductance, perméabilité. Développement de la théorie des lignes électriques et de l’équation des télégraphistes.

Loi de Joule et effet Joule

En 1840 – 1841, Joule s'intéresse aux élévations de température qu'il peut constater par l'établissement d'un courant électrique dans un conducteur en contact avec un corps capable de s'échauffer. Il en déduit une relation entre la chaleur dégagée et le carré de l'intensité du courant produit :

264 Mr. J. P. Joule on the Heat evolved by Metallic

cities of different degrees of tension. My results are arranged in the following table :—

Mean Deviations of the Needle of the Galvanometer.	Quantities of Current Electricity expressed in Degrees (5.)	Quantities of Heat produced in half an hour by the Intensities in Column 2.	Ratio of the Squares of the Intensities in Column 2.	Quantities of Heat produced in one hour by the Intensities in Column 2.	Ratio of the Squares of the Intensities in Column 2.
0	0.43 Q	0	0	1
16	0.92 Q	3	2.9	4.7	4.55
31½	2.35 Q	19.4	18.8		
55	2.61 Q	23	23.2		
57½	2.73 Q	25	25.4	39.6	40.

La loi de Joule s'écrit alors $Q=kI^2$

17. We see, therefore, that *when a current of voltaic electricity is propagated along a metallic conductor, the heat evolved in a given time is proportional to the resistance of the conductor multiplied by the square* of the electric intensity.*

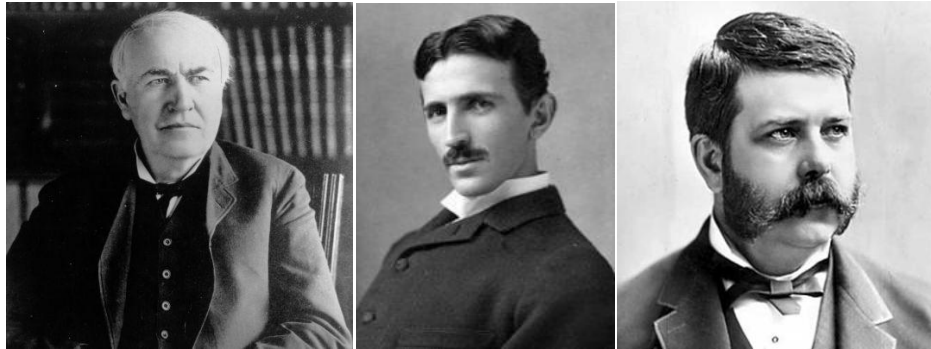
18. The above law is of great importance. It teaches us the right use of those instruments which are intended to measure electric currents by the quantities of heat which they evolve. If such instruments be employed (though in their present state they are far inferior in point of accuracy to many other forms of the galvanometer), it is obvious that the *square roots* of their indications are alone proportional to the intensities which they are intended to measure.

Il ne sera pas difficile par la suite de relier cette quantité de chaleur à une énergie électrique afin d'exprimer le fameux « effet Joule » qui découle de cette loi et qui nécessite de pouvoir exprimer la puissance électrique d'un conducteur à l'aide de la loi d'Ohm. On conclura en disant que si l'effet Joule est bien un effet électrique, la recherche de la loi de Joule est une loi thermodynamique.

AGIR, Défis du XXI^e siècle

Convertir de l'énergie et économiser les ressources

- Production de l'énergie électrique
- Edison, Tesla, Westinghouse



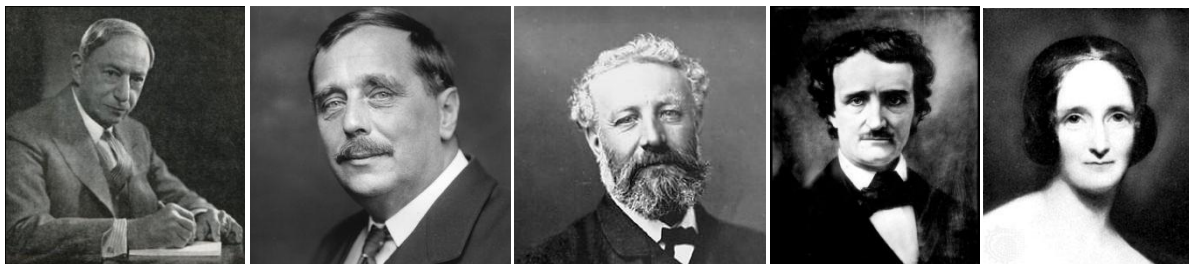
Thomas Edison, Nikola Tesla et George Westinghouse

L'histoire de la production de l'énergie électrique est liée à différents domaines de l'électromagnétisme : le développement des moteurs à induction, des générateurs, des alternateurs, des lignes électriques, de l'éclairage, de la télécommunication avec et sans fil. Deux grands géants de l'invention, Edison et Tesla représentent le développement de deux types de courants, l'un continu et l'autre alternatif. Tesla qui travailla pour l'Edison Company, sur le télégraphe, proposa d'améliorer les inventions de celui-ci lorsqu'il le rencontra à New York. Edison récupéra les idées de l'inventeur croate sans pour autant le payer ni en dollars ni en lui manifestant une quelconque gratitude. Tesla qui passa pour un génie excentrique fut cependant recruté par George Westinghouse, le fondateur de la compagnie d'électricité du même nom qui se lança dans le développement du courant alternatif. Edison et Westinghouse furent ensuite engagés dans une série de procès pour des questions d'antériorité de brevets et d'obtention de marchés qui causèrent la victoire de la Westinghouse Company mais aussi sa ruine.



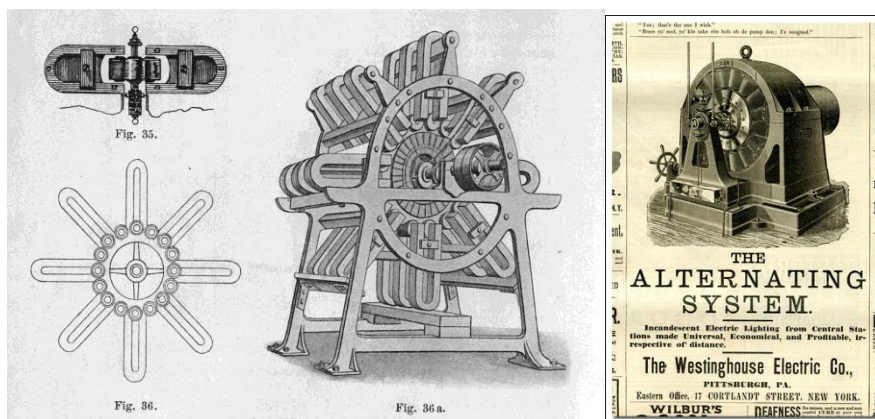
Tesla, congédié par la Westinghouse, est employé en free-lance. De son côté, avec sa propre entreprise, la Tesla Company Inc., il crée la Tour Tesla capable de produire des arcs électriques et des foudres artificielles. Il en fait l'expérience à *Colorado Springs*, faisant ruisseler les éclairs sur le sol, électriser les libellules d'un feu de Saint-Elme. Il pose des prototypes de commande à distance, s'intéresse aux hautes tensions, au pilotage télécommandé de navire, à un avion à décollage vertical, à des armes à énergie dirigée. Ces idées révolutionnaires que l'on verrait volontiers dans des histoires abracadabrantes des pulps américains des années 30 et 40 comme *Modern Electrics* (1911) ou encore *Astounding Stories*, *The Magazine of Scientifiction* d'Hugo Gernsback ne semblent pas très sérieuses à son époque. Pour l'anecdote, Gernsback est également un ingénieur en électronique qui fut l'un des premiers nouvellistes de science fiction, un mot qu'il inventa en 1926. Emigré luxembourgeois aux

Etats-Unis, il fonde son premier magazine, *Modern Electric*s en 1911, une revue technologique sur la transmission radio agrémentée de récits d'anticipation de son cru comme son roman *Ralph 124 C 41* + où il est question de tout un matériel futuriste comme la télévision. Gernsback publie également des auteurs plus classiques comme Mary Shelley dont le *Frankenstein* est en partie inspiré des travaux scientifiques sur l'électricité et le magnétisme des années 1830, mais aussi les récits de Jules Verne ou encore les nouvelles d'Edgar Poe où la science est à la fois source de menace, allié des morbides meurtriers ou alliée des enquêteurs comme le célèbre chevalier Dupin. Publiant les précurseurs de la science fiction tout comme plus tard *Amazing Stories* en 1926 et *Science Wonder Stories* en 1929, c'est à Gernsback que l'on doit la création du mot science fiction.

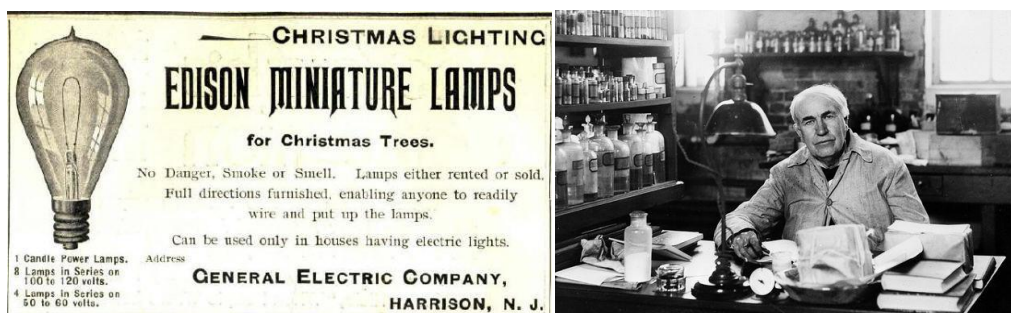


Hugo Gernsback, Herbert George Wells, Jules Verne, Edgar Poe et Mary Shelley

Tesla, de son côté, perd son contrat « d'armement », vend ses licences et fait faillite. Considéré comme un génie trop en avance sur son temps, il déposé plus de 300 brevets, à moitié fou, il prétendait pouvoir communiquer avec les Martiens grâce à son antenne radio, il finit ses jours dans la misère, criblé de dettes dans un hôtel de New York dont il pouvait à peine se payer la chambre.



A gauche l'alternateur de Nollet (1850). A droite celui de la Westinghouse Electric Co. Ci-dessous, Thomas Alva Edison et l'une de ses publicités...



1836, **Nicholas Callan** invente le transformateur

1850, **Floris Nollet** met au point les schémas d'un alternateur pour courant alternatif

1873, **Zenobe Gramme** découvre un générateur à courant continu capable de se comporter comme un moteur

1878, première **centrale hydroélectrique** en Angleterre

1879, **Edison** fabrique une dynamo utilisable pour l'éclairage électrique. Dépose un brevet pour sa lampe à incandescence et le 31 décembre à Menlo Park réalise sa célèbre première démonstration publique d'éclairage.

1879, Création de la *California Electric Light Company*, première fabrique d'électricité

1882, **Edison** développe et installe la première centrale électrique à courant continu

1882, première **centrale thermique** en Angleterre et aux Etats Unis

1883, **Nikola Tesla** découvre l'alternateur électrique

1886, **William Stanley** installe le premier système d'éclairage à courant alternatif

1887, **George Westinghouse** dépose un brevet pour son transformateur électrique

1888, **Nikola Tesla** conçoit un générateur de courant alternatif.

1892, Transformateur de Nikola **Tesla**

1931, création de la première **centrale électrique éolienne** en union soviétique

1951, création de la première **centrale nucléaire** aux Etats Unis



Une affiche de deux nouvelles de science fiction mettant en scène l'exploration de Mars. A gauche, Edison en est le héros tandis qu'à droite c'est Tesla qui en est le protagoniste. Leur rivalité s'étendait jusque dans la littérature. En 1915, une rumeur courut sur l'attribution du futur prix Nobel de Physique dont ils devaient être conjointement les lauréats. L'apprenant, l'un et l'autre ont fait savoir que dans ces conditions, il le refuserait...

Puissance et Chevaux-Vapeur

La puissance représente l'énergie par unité de temps. C'est également l'idée de l'efficacité moyenne du travail d'une force. Dans ce domaine, James Watt et James Joule vont faire partie de ces savants avec Coulomb,

AGIR, Défis du XXI^e siècle

Convertir de l'énergie et économiser les ressources

- Piles salines, alcalines, à combustible
- Accumulateurs
- Becquerel, Daniell, Planté, Grove
- Leclanché

Chronologie des piles

Ampère est le premier à distinguer la différence entre une machine électrostatique et une pile, ces dernières étant capables de produire des intensités de courant plus importantes que les précédentes. L'avantage de la pile était également la durée de sa décharge par rapport à la machine électrostatique. Cependant, cet avantage fut aussi un inconvénient dans les modèles de piles dites polarisables. On se rendit en effet compte que même lorsque la pile n'était pas en débit, les réactions chimiques avaient lieu et provoquaient notamment l'électrolyse de l'eau. Becquerel et Daniel résolurent le problème en compartimentant la pile afin de bloquer les réactions hors circuit. Par la suite, il fallut résoudre d'autres problèmes : la stabilité des mesures et des tensions délivrées, la nocivité des réactions (dégagement gazeux, liquides corrosifs) qui conduisirent à deux progrès : la gélification de la pile passant ainsi à la pile sèche et plutôt l'usage de piles alcalines "qu'acides" afin d'éviter les corrosions. Le problème de stabilité fut plus long à résoudre. Les thermopiles furent tout d'abord préférées aux piles chimiques par les physiciens qui avaient besoin de réaliser des mesures reproductibles. Les piles étalon mises au point par Clark et Weston nécessitaient du cadmium et du mercure qui posa par la suite problème. Enfin, il fallait pouvoir également répondre à d'autres nécessités en terme de puissance qui imposèrent bien évidemment d'utiliser ces piles en batterie. De là nous vinrent ces deux termes, la pile de l'empilement et la batterie qui est donc le diminutif d'une batterie de pile ou d'accumulateurs...

1799, **Alessandro Volta** réalise un empilement de lames de cuivre et de zinc alternées de chiffon acidulés. Avec une pile à 10 à 40 éléments, il obtient une tension de 3 à 12 Volts. Volta se rend compte qu'une pile verticale perd rapidement de son efficacité par assèchement des éléments placés à sa base. Il a alors l'idée de fabriquer des piles couronnes, en fait des petites piles verticales reliées les unes aux autres par un circuit série. Il vient d'inventer la batterie de générateurs.

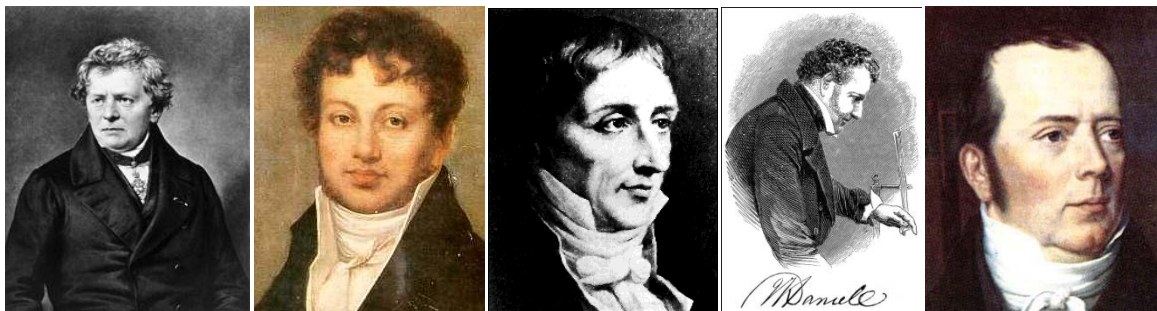
1802, **William Cruikshank** développe un type de pile horizontale dit pile à auges. Les plaques métalliques sont disposées dans des bassins remplis d'acide sulfurique et mis en série. C'est ce type de générateur qu'utilisera Humphry Davy à la Royal Society entre 1807 et 1809 pour obtenir par électrolyse de nouveaux éléments comme le sodium, le calcium ou le potassium.

1814, **William Hyde Wollaston** produit une amélioration aux piles de l'époque en utilisant une électrode de cuivre cylindrique, entourant celle en zinc. Il montre que la surface de l'électrode a une influence sur l'intensité du courant obtenu.

1829, **Antoine César Becquerel** sépare les deux constituants de sa pile. Le zinc en solution acide est placé dans un intestin de bœuf tandis que le cuivre est disposé dans un bain de sulfate de cuivre. C'est le premier prototype de ce qu'on appelle la pile impolarisable que va développer également **John Daniell**. Avant cette étape, les piles devaient être démontées entre deux utilisations si l'on voulait qu'elle ne se dégrade pas. De plus, les phénomènes secondaires qui se passaient dans les solutions diminuaient sans cesse leur force électromotrice. On ne disposait ainsi pour ainsi dire jamais d'une source de tension continue et constante.

1836, **John Daniell**, pour éviter le phénomène de polarisation utilise donc une pile impolarisable composée d'un liquide électrolyte, il utilise l'acide sulfurique dilué pour le zinc et du sulfate de cuivre pour le cuivre, les deux séparés par une cloison poreuse en gosier de bœuf puis en faïence.

1838, **William Grove** réalise ce qu'il appelle un élément voltaïque gazeux. Il s'agit d'une cellule électrochimique où l'on réalise la transformation inverse de l'électrolyse de l'eau et qui produit un courant. Le cuivre est remplacé par du platine et l'électrolyte est de l'acide nitrique. Cependant, cette pile puissante est chère à réaliser à cause du platine qu'elle utilise. Le principe d'une pile à combustible résulte dans l'oxydation par l'oxygène d'un combustible électrochimique comme l'hydrogène. L'intérêt de cette pile est que les électrodes ne sont pas consommées du fait que ce sont les gaz dissous dans la solution qui produisent la différence de potentiel.



Ohm, Ampère, Volta, Daniell et Oersted. Au début des années 1820, Ohm qui travailla sur la notion de résistance électrique utilisait pour ses mesures un galvanomètre d'Oersted mais ne pouvait utiliser une pile de Volta. On se rendait compte que ce type de pile, qu'elle soit sous sa forme verticale ou horizontale, ne possédait pas une source constante de courant du fait des phénomènes chimiques qui se produisaient à ses bornes même lorsqu'elle n'était pas en fonctionnement. Ohm préférerait travailler avec des piles thermoélectriques selon le modèle de Seebeck. Becquerel en France et Daniell et Angleterre allaient résoudre ce problème.

1842, **Johann-Christian Poggendorff** utilise une pile au bichromate dont l'oxygène dégagé réagit avec le dihydrogène dissous pour contribuer à la dépolarisation de la pile. Cependant, du fait de la réactivité du bichromate, les composants sont plongés dans la pile juste avant utilisation

1843, **Robert Bunsen** tente d'améliorer la pile de Grove en remplaçant le platine par du graphite. En utilisant de l'acide nitrique il observe des dégagements gazeux de dioxyde d'azote rendant la pile bien dangereuse.

1866, **George Leclanché** met au point une pile au dioxyde de manganèse. C'est une pile à dépolarisant solide. La première électrode est constituée de zinc et la seconde de dioxyde manganèse déposé sur du graphite, le tout dans un vase en verre contenant l'électrolyte qu'était une solution de chlorure d'ammonium. Elle ne s'use pas hors utilisation, ne se polarise pas et ne nécessite aucun entretien (à l'opposé de la pile Grenet par exemple, formé d'électrode de charbon et de zinc amalgamé à du mercure dans un électrolyte composé d'acide sulfurique et de dichromate de potassium nécessitant d'être démontée hors usage).

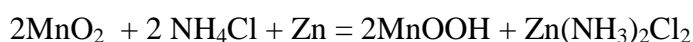
Le bioxyde réagissait comme suit : $\text{MnO}_2 + \text{e}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{MnOOH} + \text{HO}^-$

En milieu aqueux et alcalin (pile alcaline), l'équation était

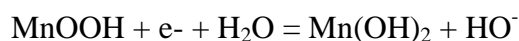


Pour améliorer la commodité d'utilisation de ces piles et limiter les risques de pertes d'électrolyte, celui-ci fut gélifié en 1888 par **Carl Gassner**. Le chlorure d'ammonium est alors combiné avec un gel d'agar-agar, ce qui marque l'invention de la pile sèche.

Les réactions dans ce genre de pile sont les suivantes :

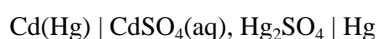


puis en milieu aqueux,



1872, **Josiah Latimer Clark** établit une pile étalon ayant une f.e.m. constante. La pile de Clark est une pile au mercure et au zinc formant un amalgame pour la première électrode. Un pont de sulfate de zinc saturé permet de trouver l'autre électrode composée de sulfate mercurieux déposé sur du mercure. La pile de Clark restait fiable malgré quelques inconvénients majeurs comme le fait de subir des variations de force électromotrice en fonction de la température.

1893, Une seule autre pile étalon fit par la suite autorité. C'est la pile de **Edward Weston (1850-1936)**, une pile au mercure et au cadmium, peu sensible aux variations de température et dont la f.e.m. était proche de 1 V :



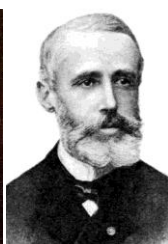
Becquerel,



Grove,



Wollaston,



Planté,



Leclanché,



Nernst,

Chronologie des accumulateurs

Si les piles électrochimiques produisent du courant afin de réaliser une réaction d'oxydoréduction, il est possible dans certaines conditions de renverser le système, à savoir de lui fournir de l'énergie afin de l'emmener vers un état moins stable mais par forcément instable. Dès l'apparition des piles électriques de Volta les chimistes se rendirent compte que des réactions parasites se produisaient fabriquant notamment des dégagements gazeux. On ignorait alors que sous la tension de la pile elle-même il était possible de faire passer un courant dans la solution de la pile lorsque celle-ci ne débitait pas et provoquait une réaction sur l'eau qui se décomposait notamment en hydrogène.

En Angleterre, Humphry Davy, s'inspirant des piles à auges de Cruikshank, décida de réaliser une batterie gigantesque de plus de 300 éléments capable de produire des courants suffisant pour provoquer la séparation dans des bains électrolytiques d'éléments ioniques capables de se transformer en métal. Grâce à son savoir faire et notamment aux conseils de Berzelius, Davy isole à partir de 1809, le calcium, le sodium, le potassium, le strontium et le baryum.

Seuls Gay-Lussac et Thenard en 1812 réussirent à rivaliser avec lui et à obtenir en quantités équivalentes si ce n'est supérieures, les éléments qu'il a réussi à isoler.

La fabrication d'un accumulateur efficace tient au fait qu'il doit permettre de produire des courants et tension stable et d'être un système renversable, c'est-à-dire que la même réaction chimique puisse intervenir tant pour produire du courant que pour régénérer les éléments nécessaire à cette réaction. Le plomb fut le premier élément à donner satisfaction mais c'est un métal lourd et polluant qu'il a fallu tenter de remplacer. Le nickel, le fer puis le lithium devinrent en un siècle de recherche, les éléments qui vinrent à donner le plus de satisfaction.

1859, Accumulateur au plomb de **Gaston Planté**.

1881, amélioration de l'accumulateur de Planté par **Faure**.

1900, **Waldemar Jungner** réalise un accumulateur Nickel-Cadmium (1,3 V). Commercialisée en 1947.

1903, **Thomas Edison** utilise l'accumulateur Ni-Fe de Jungner et réussit à le vendre pour équiper les Ford T.

1912, **Lewis** réalise les premières expériences sur les accumulateurs Li. Ils ne deviennent opérationnels que dans les années 70.

1973, accumulateur Li-métal disponible.

1975, **Percheron et Van Vucht** élaborent l'accumulateur Ni-MH (métal hydrure), (1,32 V).

1985, **Akira Yoshino** réussit à fabriquer le premier accumulateur Li-Ion. Commercialisé en 1991.

1994, développement des accumulateurs Li-ion plastique. Commercialisée en 2007.

1997, développement et élaboration de l'accumulateur Li-Po, lithium polymère.

AGIR, Défis du XXI^e siècle

Convertir de l'énergie et économiser les ressources

- Oxydant, réducteur
- Couple oxydant/réducteur, réaction redox
- Lavoisier, Guyton de Morveau, Wurtz
- Boyle, Newton, Volta,

Chronologie lexicologique des termes

1787, oxydé, Guyton de Morveau	1934, oxydo-réduction
1791, oxydant, adj.	1934, réduction
1801, oxyder, Haüy	1956, oxydation
1835, réducteur, adj.	1957, oxydo-réducteur
1874, oxydant, subst.	1963, oxydoréduction
1876, réducteur, subst., Wurtz	

Erreur et triomphe de Lavoisier. L'intervention de Davy, Ampère et Gay-Lussac.

De ses célèbres expériences sur la combustion et la calcination, Lavoisier montre dès 1774 que l'oxydation est une combinaison avec le *principe oxigine* qui deviendra plus tard le gaz oxygène. Lavoisier nomme cet élément de la sorte car il avait remarqué que les chaux métalliques obtenues après calcination, c'est-à-dire les espèces moléculaires résultant de la combustion des métaux avec le dioxygène, donnaient des solutions acides. Ainsi le soufre et le phosphore lui donnèrent amplement raison. L'acide tungstique, en est également un exemple. Dès lors, il devient évident dans la théorie des acides de Lavoisier que toute hydratation d'un oxyde métallique donne un acide et donc qu'une espèce acide contient obligatoirement de l'oxygène. L'oxydation est donc pour Lavoisier la combinaison avec l'oxygène. La théorie parue en 1784 sera formalisée à l'aide de la nomenclature chimique en 1787.

Des expériences de Boyle, Newton et Volta, on tire également l'expression « réduire en un métal », c'est-à-dire l'obtenir à partir d'un mixte où il est combiné. On appellera plus tard ce composé chimique capable de provoquer cette réaction un réducteur.

En s'intéressant à la réaction de Scheele de la formation du chlore à l'aide de l'oxyde de manganèse et du chlorure d'hydrogène, les chimistes Davy, Ampère, Gay-Lussac, Thenard et Berthollet furent conduits à une impasse et à une définition correcte d'un acide. La réaction de Scheele est la suivante :

Esprit de sel marin acide + pyrolusite = chlore + chlorure de manganèse. Lorsque l'expérience est réalisée, le gaz chlore obtenu est dissous dans l'eau et l'on observe que la solution est acide. Pour Berthollet c'est la preuve que le chlore contient de l'oxygène. Sauf que lorsqu'on en cherche les traces, ce que font Thenard et Gay-Lussac, ils ne trouvent rien. Davy affirme alors avoir mis en évidence la présence d'un nouvel élément isolé, que l'on appellera en français le chlore, notamment grâce à André-Marie Ampère. Celui-ci en déduit d'ailleurs qu'il pense que l'acidité de la solution de chlore est due à la réaction chimique ayant lieu avec l'eau et que les composés avant et après ne sont pas les mêmes. Davy tiendra compte de ces réflexions. Il définira

l'esprit de sel marin acide comme un mélange d'hydrogène et de chlore et le chlore comme étant composé purement de chlore.

Berthollet cependant, utilisait lui aussi le mélange dont il passait ensuite en lessive de soude obtenant ce qu'il pensait être du muriate de sodium qu'il rebaptisa en oxymuriate de sodium. Ces deux composés existent bel et bien. Il s'agit de NaCl et de NaClO. Berthollet n'envisage cependant pas l'hypothèse d'Ampère, à savoir qu'au contact de l'eau le chlore (Cl₂) ait pu donner un mélange (HCl et HClO), la fameuse eau de chlore. En 1816, Gay-Lussac sépare les acides des oxyacides, c'est-à-dire les acides contenant de l'oxygène de ceux contenant uniquement de l'hydrogène. Il forge le terme hydracide et hydrochlorique. En 1834, hydrochlorique sera transformé en chlorhydrique, l'expression que l'on utilise encore aujourd'hui.

Ainsi l'histoire de l'oxydoréduction définie provisoirement avec les notions de Lavoisier, permis la définition incomplète des acides sur laquelle Davy et Gay-Lussac, travaillant en compétition permirent d'arriver à définir deux classes particulières d'acides minéraux. Il faudra attendre les travaux d'Ostwald et de Kohlrausch sur les acides organiques pour que la notion d'acide puisse être précisée au siècle suivant.

Couple oxydant/réducteur, réaction d'oxydoréduction

C'est au détour des années 1880, avec l'étude du monoxyde de carbone en chimie industrielle et des sucres en biochimie que la notion de réducteur au sens moderne commence à faire son apparition, venant compléter par opposition celle d'oxydant et d'oxydation. Si elle reste ancrée autour des mots de Lavoisier, l'oxydoréduction n'en reste pas moins incomplète puisque bien loin de sa définition par transfert d'électrons. Au XIX^e siècle, Alfred Stock, Wendell Latimer et Linus Pauling tentèrent une approche élégante autour des concepts d'ions, d'électronégativité et d'état d'oxydation.

1913, **Latimer** introduit la notion d'état d'oxydation en se référant aux ions libres des éléments.

1919, **Stock** propose la notation romaine à côté de l'élément métallique afin d'indiquer son état d'oxydation. Il note ainsi chlorure de fer(II) pour FeCl₂ et chlorure de fer(III) pour FeCl₃.

1947, **Pauling** propose d'associer l'état d'oxydation d'un élément à son électronégativité.

Elle est à coupler avec les travaux des électrochimistes sur les piles, les potentiels standards et finalement l'introduction des couples redox.

AGIR, Défis du XXI^e siècle

Synthétiser des molécules et fabriquer de nouveaux matériaux

- Alcool, aldéhydes, cétones
- Acide carboxylique, nomenclature, synthèse, pH
- Paracelse, Liebig, Gmelin
- Lémery, Ostwald,

Alcool (v.1500) : de l'arabe al-khûl, esprit subtil. Utilisé par **Paracelse**

Aldéhyde (1845) : utilisé par Justus **Liebig** pour la contraction d'alcool déhydrogéné

Cétone (v. 1900) : d'après l'acétone. Léopold **Gmelin** 1817

Acide (v. 1600) : utilisé pour désigner une substance par **Lémery**.

Histoire du concept d'acidité faible. De Faraday à Ostwald.

L'histoire des acides concerne à la fois les acides minéraux et organiques. Dans cette première partie, nous décrirons très rapidement le cheminement des idées qui a permis d'élaborer le concept d'acidité et comment les acides organiques et minéraux ont été découverts et synthétisés. L'histoire des acides a cela d'original qu'elle puise ses fondations dans les travaux de Kohlrausch et de Faraday. Michael Faraday, devenu l'assistant d'Humphry Davy en 1812, est à Paris lorsqu'il rencontre Thenard et Gay-Lussac et qu'ils s'interrogent sur la nature des espèces qui constituent le fluide de la pile électrique. Davy tout comme Gay-Lussac utilisent des piles à auge de type Cruikshank où des lames métalliques plongent dans des bains acides. Cruikshank avait lui-même montré que la pile fonctionnait en « continu » provoquant un dégagement gazeux à l'une de ses bornes (1801), résultat d'une électrolyse interne que les trois célèbres chimistes utilisèrent entre 1808 et 1812 pour découvrir et isoler de nouveaux éléments chimiques. Vingt ans plus tard, le jeune Michaël devenu le professeur Faraday, s'est débarrassé de l'influence de Davy et met au point le vocabulaire et les lois de l'électrolyse. S'inspirant des travaux de Grothuss, il imagine également l'existence d'espèces chimiques chargées en solution, les ions.

La théorie de Faraday de 1834 n'est pas du goût de Kohlrausch qui veut prouver qu'elle est fautive. Pour y arriver, Kohlrausch va mettre au point les premières cellules conductimétriques, distiller quarante fois de suite de l'eau puis en mesurer la conductivité, s'attendant à un résultat nul. Mais les mesures sont formelles et reproductibles. La conductivité de l'eau pure n'est pas nulle. Aussi Kohlrausch, publiant ses résultats, reconnaît l'existence des ions. Kohlrausch étudie également les sels capables de se dissoudre en solution et les classe en électrolytes forts et électrolyte faibles, selon leur dissociation.

Les travaux de Kohlrausch ne passent pas inaperçus. Ils intéressent un audacieux étudiant suédois, Svante Arrhenius qui va s'en servir pour son mémoire de doctorat pour présenter plusieurs résultats détonants :

- La résistance d'un électrolyte augmente avec la dilution
- En milieu très dilués, conductivités et concentration sont proportionnelles
- La conductivité d'une solution égale la somme des conductivités, du sel et du solvant
- L'eau est un électrolyte faible se dissociant partiellement en ions H^+ et HO^-
- On peut donc lui associer une constante de dissociation ou un taux de dissociation α
- Un acide libère des ions H^+ , une base libère des ions OH^-

Après de vives discussions entre les membres du jury de sa thèse, Arrhenius est reçu docteur en chimie en 1884.

Wilhelm Ostwald termine ses études de chimie par un doctorat sur « *l'action de masse de l'eau* » (1875) à la suite duquel il s'intéresse à l'action des acides sur la vitesse de réaction. Ses travaux ne passent pas inaperçus et la chaire de chimie de l'université de Riga lui est dévolue. Il va pouvoir travailler les domaines qui l'intéressent, construire son propre matériel et être aidé de ses assistants et étudiants dont certains seront tout comme lui lauréats du prix Nobel.

En 1884 il publie une théorie sur la nature des acides partiellement dissociés où il cite les travaux d'Arrhenius. Dans son article, Ostwald considère les acides comme l'équivalent des électrolytes d'Arrhenius. Un acide AH se dissocie partiellement en A^- et H^+ avec un coefficient de dissociation alpha que l'on peut relier à la loi d'action des masses actives. Cette théorie permet à Ostwald de pouvoir expliquer les comportements électrolytiques des acides organiques dont il était en train de faire l'étude :

- Les acides organiques sont partiellement dissociés en solution
- Il convient comme pour les électrolytes de les classer en fort et faible
- Plus leur concentration est faible par dilution, plus ils sont dilués

Vers le pH et le pKa. Henderson et Sorensen

En 1908, **Lawrence Henderson** s'intéresse aux systèmes autorégulés acide-base que l'on nomme solutions tampons. Ces systèmes sont présents dans l'organisme et notamment, ils concernent la manière dont le sang conserve son pH et ses concentrations en acide carbonique et en ions carbonate. Henderson en tirera une équation montrant que l'acide carbonique peut convenir pour produire une solution tampon⁵ préfigurant derrière cette loi l'écriture de la constante d'acidité d'une réaction.

En 1909 **S.P.L. Sorensen** qui travaille sur les comportements enzymatiques et doit mesurer l'acidité de levure de bière, décide de travailler avec une expression raccourcie de la concentration en ions H^+ et il propose le pH. Dans le même temps il préconise deux méthodes de mesure : à l'aide d'une substance colorée et à l'aide d'une électrode de mesure.

L'utilisation de cette échelle logarithmique inspirera **Karl Hasselbach** (1916) qui en profitera pour reprendre les travaux de Henderson et linéariser sa loi. Il obtient ainsi l'expression du pH en fonction de la grandeur pK et du rapport logarithmique des concentrations.

⁵ L'équation d'Henderson liait les concentrations à la pression du CO_2 dissous sous la forme : $[H^+][HCO_3^-] = k \times PCO_2$. Utilisant par la suite la loi d'action de masse, Henderson reformule sa loi sous la forme $[H^+][HCO_3^-] = k \times [CO_2]_x[H_2O]$.

Couple acide/base

On doit à Nicolas Lémery d'avoir défini les notions d'acide et de base. L'acide possède des propriétés piquantes sur la langue, due à sa nature de corpuscule hérissé de pointe. Les sels, qui sont des neutres peuvent produire des acides qu'il suffit d'arracher à leur base. Et inversement, l'association d'un acide à sa base rendra un sel neutre.

Boyle (1675), Lavoisier (1789), Berthollet (1808), Davy (1815), Gay-Lussac (1815), Berzelius et Liebig (1838) Arrhenius (1884), Bronsted, Lowry, Lewis (1923) utilisent des définitions qui vont relier l'acide à sa base qui sera par la suite dite conjuguée :

Sept définitions d'un acide

1787, **Lavoisier**, l'oxygène donne un acide en se combinant avec un autre élément chimique.

1814, **Davy**, un acide contient de l'hydrogène. Une base est la combinaison d'un métal avec de l'oxygène

1815, **Gay-Lussac**, un acide contient de l'oxygène ou de l'hydrogène

Berzelius, un sel neutre est le résultat de l'action d'un acide sur une base

1838, **Liebig**, un acide peut déplacer un métal

1884, **Arrhenius**, un acide peut libérer des ions H^+ , une base, des ions OH^-

1923, **Bronsted** et **Lowry**, l'acide libère, la base capte un proton H^+

1923, **Lewis**, un acide accepte, la base donne un doublet électronique non liant.

Chronologie des acides carboxyliques

1813, Henri **Braconnot** isole l'acide nancéique qui prendra plus tard le nom d'acide lactique

1814, **Berzelius** isole l'acide éthanoïque

1824, synthèse de l'acide oxalique par Friedrich **Wöhler**

1837, découverte de l'acide adipique par Auguste **Laurent**

1844, synthèse de l'acide acétique à partir de substances minérales par **Kolbe**

1856, synthèse de l'acide formique par **Berthelot**

1858, synthèse de l'acide benzoïque lors de la réaction de **Cannizzaro**

1859, synthèse de l'acide salicylique par **Kolbe**

1864, loi d'action des masses actives de **Guldberg** et **Waage**

1880, loi de **Kohlrausch** sur les électrolytes. Electrolytes fort et faible.

1884, définition des acides et des bases selon **Arrhenius**. Autoprotolyse de l'eau. Dissociation partielle

1888, loi de dilution d'**Ostwald**. Définition des acides organiques faibles.

1906, M **Cramer** étudie l'électrode de verre et la différence de potentiel associée à différentes concentrations.

1908, **Henderson** travaille sur les milieux tamponnés comme le sang. Première approche du Ka.

1909, pondus hydrogenii de **Sorensen**, le poids en hydrogène, abrégé pH

1911 Frederick G. **Donnan** montre l'influence des parois hémiperméable sur le potentiel électrochimique qui peut apparaître dans un milieu électrolytique minéral ou physiologique.

1919 **Donnan** étudie les variations de concentration des ions H^+ à travers une membrane d'électrode de verre.

1922, Dexter **van Slyke** définit le pouvoir tampon.

1923, définition des acides et des bases selon **Bronsted** et **Lowry**

1927, **Mc Innes & Dole**, produisent des électrodes de verre de qualité

1934 Arnold **Beckmann** invente le pH-mètre.

Conclusion

Le présent document couvre les notions abordées en première. L'aspect historique y a été un peu plus développé au fur et à mesure qu'il y a plus de matière à travailler sur ces vastes domaines scientifiques. Le choix de la filière scientifique s'est imposé « au détriment » des filières STL, STI2D ou L parce que le contenu « plus dense » se prêt à un réinvestissement dans les autres filières citées. De plus, l'approche STL-STI2D, dans certains cas, fait appel à des notions toutes techniques qu'il convient donc de rapprocher d'une histoire des techniques plus que d'une histoire des sciences. Tout comme dans le premier tome, les titres des ouvrages ont été donnés en langue originelle quand cela fut possible afin de favoriser l'enseignement en langue vivante étrangère.

Outre les mémoires numériques originaux, les traductions françaises faites pour les annales de physique et de chimie, une centaine d'ouvrages d'histoire des sciences a été compulsée. En complément du tome I, quelques ouvrages à caractère biographique (Sartori, Brown) et à caractère contextualisant (Massain).

Bibliographie Sommaire complétant le tome I

Ouvrages d'Eric Sartori :

L'Empire des Sciences
Histoire des Grands Scientifiques Français

Ouvrages d'Eric Brown

Traité de Chimie Organique
Des Chimistes de A à Z

Ouvrages d'Alain Massain

Chimie et Chimistes
Physique et Physiciens

Travaux du même auteur :

Histoire des sciences, programme de seconde
150 biographies de savants connus et moins connus

Ouvrages d'Etienne Klein

Il était sept fois la Révolution

Autres Ouvrages :

Les physiciens de A à Z, A. Rousset et J. Six