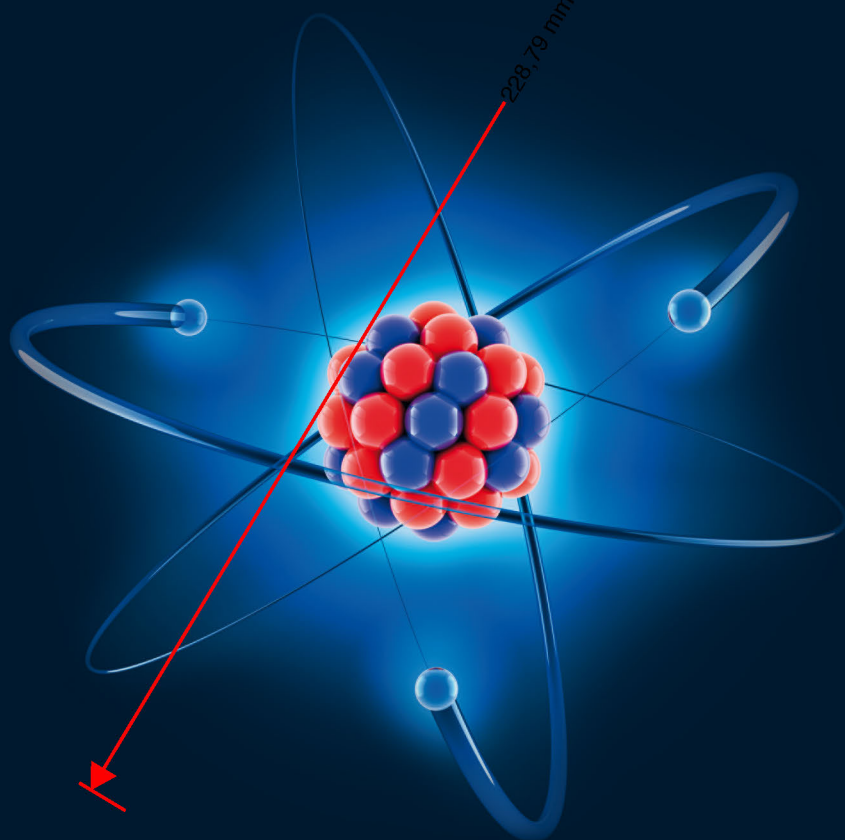


Jean Perrin

LES ATOMES

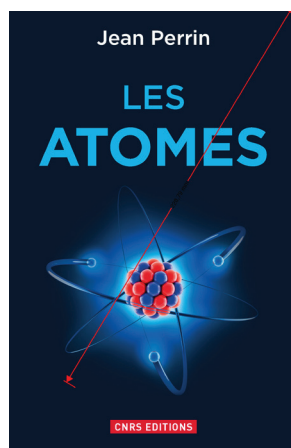


CNRS EDITIONS

Présentation de l'éditeur

Il y a cent ans, Jean Perrin, physicien et chimiste de génie, publiait son ouvrage majeur *Les Atomes*. Il y exposait, dans un style rarement égalé associant rigueur scientifique et clarté didactique, les lois atomiques, la structure moléculaire, le mouvement brownien, les problèmes de la lumière et des quanta. Ce livre fit date en France comme à l'étranger car il était le premier à donner une valeur précise au nombre d'Avogadro et à apporter la confirmation de l'existence des atomes.

Les Atomes n'a rien perdu, aujourd'hui, de sa pertinence. Il mérite d'être lu dans sa version originale, rééditée ici à l'occasion du centenaire de sa parution et augmentée des contributions d'éminents scientifiques, parmi lesquels le président du CNRS Alain Fuchs et le mathématicien Cédric Villani. Tous ont souhaité rendre hommage à l'esprit visionnaire d'un savant qui fut récompensé par le Prix Nobel de physique en 1926, devint sous-secrétaire d'État à la Recherche dans le gouvernement de Léon Blum, créa le Palais de la Découverte en 1937 et le CNRS en 1939.



Edition originale précédée des contributions d'Alain Fuchs (Président du CNRS), Cédric Villani (directeur de l'Institut Henri Poincaré, Médaille Fields 2010), Michèle Leduc (Directrice de l'Institut francilien sur les atomes froids), Denis Guthleben (attaché scientifique au Comité pour l'histoire du CNRS), Anastasios Brenner (Centre de recherches interdisciplinaires en sciences humaines et sociales) et Joël Pouthas (Laboratoire de Physique corpusculaire).

Jean Perrin

LES ATOMES

Réédition du texte original précédé des contributions
d'Alain Fuchs, Cédric Villani, Denis Guthleben,
Michèle Leduc, Anastasios Brenner et Joël Pouthas

CNRS ÉDITIONS

15, rue Malebranche - 75005 Paris

L'édition originale du livre de Jean Perrin, *Les Atomes*,
publiée par la Librairie Félix Alcan en 1913 et figurant dans cet ouvrage
est reproduit avec l'autorisation de la Bibliothèque nationale de France.

© CNRS Éditions, Paris, 2014
ISBN : 978-2-271-08292-3

Les contributions qui ouvrent cette réédition sont issues du colloque qui s'est tenu, sous l'égide du CNRS, le 25 novembre 2013 dans l'amphithéâtre Jean Perrin du Laboratoire de Chimie Physique de Paris à l'occasion du centenaire de la publication du livre de Jean Perrin, *Les Atomes*.

Jean Perrin et l'avènement d'une « science nouvelle » : la Chimie Physique

Alain Fuchs

Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Président du CNRS

LA CHIMIE PHYSIQUE ET L'ATOMISME

Les Atomes, dont nous célébrons le centenaire de la parution, décrit les expériences cruciales qui ont permis de démontrer la réalité de la constante d'Avogadro et de proposer une valeur pour cette constante. C'est pour l'essentiel ce qui a valu à Jean Perrin son Prix Nobel. Mais au-delà, cet ouvrage s'inscrit dans un plus vaste projet. C'est un manifeste pour l'avènement d'une nouvelle discipline, la chimie physique, fondée sur l'hypothèse atomique et s'appuyant sur les concepts et les méthodes de la physique. Au fond, *Les Atomes* constitue la première pierre d'un traité de chimie moderne...

En effet, l'ouvrage débute par un long chapitre intitulé « La théorie atomique et la chimie ». Il occupe, dans l'édition que j'ai sous la main¹, 87 pages soit près d'un tiers de l'ouvrage. Ce chapitre fait évidemment une large place à la présentation et la discussion de la notion de « poids atomique » et des « poids relatifs des atomes ». Mais bien au-delà, l'hypothèse d'Avogadro, centrale dans cette discussion et bien sûr dans tout le reste de l'ouvrage, est accompagnée d'un luxe de détails sur la construction historique des hypothèses

1. Édition de 1970, Gallimard, coll. Idées

les plus importantes de la chimie (par exemple, la loi des proportions définies de William Prout), suivi d'un long développement sur la structure des molécules, des ions, des solutions notamment d'électrolytes. De toute évidence, Jean Perrin s'est plongé dans une étude approfondie de la chimie et de l'état des diverses théories élaborées au cours du XIX^e siècle. Cette connaissance approfondie de la chimie n'est pas courante chez un physicien français, ni d'hier ni d'aujourd'hui.

Or on sait que dans la seconde moitié du XIX^e siècle s'est installé en France un débat fiévreux entre les chimistes tenants de l'hypothèse atomique, et ceux qui la rejetaient, au motif notamment qu'on ne pourrait jamais les voir (!), et s'appuyant sur une description des substances chimiques fondée sur la notion d'« équivalent ». Perrin y fait allusion, assez discrètement, en page 42 :

C'est ainsi que les savants hostiles ou indifférents à la théorie atomique se trouvèrent d'accord pour utiliser sous le nom d'équivalents, une certaine liste de nombres proportionnels. Cette notation en équivalents, adoptée par les chimistes les plus influents et imposée en France par les programmes à l'enseignement élémentaire jusque vers 1895 (*allusion transparente à Marcellin Berthelot, NDA*), a gêné pendant plus de cinquante ans le développement de la chimie.

Perrin, loin de toute polémique, conclura simplement à la fin du premier chapitre :

Quand on se rappelle, comme nous l'avons fait, tout ce que la chimie doit aux notions de molécule ou d'atome, il est difficile de douter bien sérieusement de l'existence de ces éléments de la matière.

Il est alors tentant de présenter la chimie physique comme la discipline née de la rencontre de la chimie et de l'atomisme. Jean Perrin est, en effet, chargé d'un nouvel enseignement, un cours de chimie physique, à la faculté des sciences de Paris en 1898, qu'il effectuera jusqu'à la veille de la Seconde guerre mondiale, en 1939, peu avant son exil à New-York. Durant toute cette première partie du XX^e siècle, nombre de développements de cette discipline s'appuient tout naturellement sur la théorie atomique. Pour paraphraser Lénine, on dirait alors que la chimie physique c'est la chimie plus l'atomisme ! Mais est-ce aussi simple que cela ?

Si l'on se penche en détail sur l'émergence de cette discipline dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, on y découvre que les pro-

moteurs de la chimie physique se partagent entre « énergétistes » anti-atomistes et des atomistes convaincus. Ainsi le premier journal dans la discipline, le *Zeitschrift für Physikalische Chemie* est fondé en 1887 par Wilhelm Ostwald et Jacobus Henricus van 't Hoff. Le premier publie en 1895 un pamphlet intitulé *La déroute de l'atomisme contemporain*². Il se convertira à l'atomisme sur le tard et obtiendra le Prix Nobel de chimie en 1909 pour ses travaux sur la catalyse. Le second est un atomiste convaincu. Il proposera la première structure tétraédrique du carbone et obtiendra le premier prix Nobel de chimie en 1901 pour ses travaux sur la dynamique chimique et la pression osmotique dans les solutions.

Il faut donc bien admettre que la chimie physique naissante avance sur deux pieds, celui de l'énergétique et celui de l'atomistique. L'énergétique a pour fondement la *thermodynamique macroscopique*, issue d'une longue lignée de travaux dont les principaux auteurs au XIX^e siècle sont Rumford, Mayer, Carnot, Joule, Clausius, Thomson entre autres. Cette approche théorique se poursuivra avec Gibbs, Duhem, puis tout au long du XX^e siècle avec Langmuir, Onsager, puis Prigogine. Les tenants de l'approche macroscopique ne sont pas nécessairement des anti-atomistes (van 't Hoff par exemple), et s'ils le sont, comme Ostwald en 1895 ou Duhem, leurs successeurs abandonneront cette posture épistémologique au fur et à mesure que la réalité de la structure atomique et moléculaire de la nature s'imposera.

L'autre pilier est évidemment celui de l'atomistique. Parallèlement aux développements fondamentaux de mécanique quantique (Bohr, Planck, Heisenberg, Schrödinger, de Broglie,...), les physico-chimistes élaborent des théories et des modèles appliqués à la cinétique chimique (van 't Hoff), l'électrochimie et la chimie des solutions (Arrhenius, Debye), la spectroscopie (Sommerfeld, Raman puis plus tard Herzberg), la théorie de la liaison chimique (Pauling, Mulliken), etc...

Les savants parmi les plus actifs dans les développements théoriques de la « nouvelle physique » du début du XX^e siècle, ne méconnaissent pas les questions posées par l'énergétique. Planck et Schrödinger (mais aussi Poincaré) écrivent des traités de thermodynamique. Einstein écrira plus tard :

2. in *Revue Générale des Sciences Pures et Appliquées*, 21 (1895) 953

Une théorie est d'autant plus impressionnante que ses bases sont plus simples, que les phénomènes qu'elle corrèle sont plus nombreux, que son champ d'application est plus vaste. D'où la profonde impression que me cause la thermodynamique phénoménologique. C'est la seule théorie physique de contenu universel dont je suis convaincu que, dans les limites de ses concepts de base, elle ne sera jamais dépassée.

Jean Perrin lui-même s'appuie très largement sur la science macroscopique, et sur les interprétations microscopiques proposées par la thermodynamique statistique de Maxwell et Boltzmann, pour démontrer expérimentalement l'hypothèse d'Avogadro.

Nous en étions restés à la fin du (long) premier chapitre consacré à la chimie. Il ressort évidemment de cette analyse fouillée, le caractère central de l'hypothèse d'Avogadro : « *des volumes égaux de gaz différents, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent des nombres égaux de molécules* ». Mais que vaut ce « nombre » que l'on appellera très vite « nombre d'Avogadro » ou « constante d'Avogadro » ?

C'est à cette tâche que Jean Perrin se consacre. Il imagine et met en œuvre toute une série d'expériences de chimie physique pour lesquelles la théorie fait apparaître cette constante. Citons : la mesure de la viscosité d'un fluide dans différentes conditions, le mouvement Brownien, l'observation de la distribution d'objets en suspension en fonction de la hauteur dans l'émulsion, etc... Des expériences minutieuses (treize expériences différentes !) le conduisent, aux incertitudes expérimentales près, à la même valeur pour le Nombre d'Avogadro : de l'ordre de $65 \cdot 10^{22}$. Je cite l'auteur :

On est saisi d'admiration devant le miracle de concordances aussi précises à partir de phénomènes si différents. D'abord qu'on retrouve la même grandeur, pour chacune des méthodes, en variant autant que possibles les conditions de son application, puis que les nombres ainsi définis sans ambiguïté par tant de méthodes coïncident, cela donne à la réalité moléculaire une vraisemblance bien voisine de la certitude.

Je ne peux pas m'empêcher de citer la suite de cette conclusion de Jean Perrin, tant elle fait preuve d'une extraordinaire profondeur épistémologique :

Pourtant, et si fortement que s'impose l'existence des molécules et des atomes, nous devons toujours être en état d'exprimer la réalité visible sans faire appel à des éléments encore invisibles. (...). Il nous

suffit d'éliminer l'invariant N entre les 13 équations qui ont servi à le déterminer, pour obtenir 12 équations où ne figurent plus que des réalités sensibles, qui expriment des connexions profondes entre des phénomènes de prime abord aussi complètement indépendants que la viscosité des gaz, le mouvement brownien, le bleu du ciel, le spectre du corps noir ou la radioactivité (...). Mais sous prétexte de rigueur, nous n'aurons pas la maladresse d'éviter l'intervention des éléments moléculaires dans l'énoncé des lois que nous n'aurions pas obtenues sans leur aide. Ce ne serait pas arracher un tuteur devenu inutile à une plante vivace, ce serait couper les racines qui la nourrissent et la font croître.

Il faudrait s'arrêter là, et prendre le temps de méditer ces dernières remarques.

En conclusion, la chimie physique est née de la volonté de bâtir un corpus théorique solide pour aider à la compréhension des multiples facettes de la chimie expérimentale. L'hypothèse atomique, devenue théorie atomique, a certes contribué notablement à l'édification de cette nouvelle science. Mais la science macroscopique (la thermodynamique dans un sens général) n'est pas en reste. À vrai dire, c'est le dialogue entre les approches microscopiques et macroscopiques qui fait le véritable prix de la chimie physique, ce que l'on a peut-être parfois oublié dans l'enseignement et le pilotage de cette discipline en France.

À titre de témoignage historique, je décris et commente brièvement ci-dessous, un essai de Pierre Duhem, anti-atomiste s'il en fût, intitulé « Une science nouvelle : la Chimie Physique » et publié dans la *Revue Philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest*, dans ses livraisons du 1^{er} mai et du 1^{er} juin 1899. On peut donc être anti-atomiste, en 1899, et militer fortement pour l'avènement (et le financement) d'une chimie physique forte en France, sur le double plan de la recherche et de l'enseignement.

UNE SCIENCE NOUVELLE, LA CHIMIE PHYSIQUE

Pierre Duhem est une personnalité singulière. Né en 1861 à Paris, dans un milieu aisé, catholique et monarchiste, Duhem intègre l'École Normale Supérieure en 1882. Esprit brillant, ami de Jacques Hadamard qui loue ses talents en mathématiques, il obtient l'agrégation de sciences physiques en 1885 (dont il sort

major). Une année plus tôt, en 1884 il soumet une thèse de physique mathématique ayant pour titre « Le potentiel thermodynamique ». Fait extrêmement rare, cette thèse lui est refusée ! (il en soutiendra une autre plus tard, en 1888, « sur l'aimantation par influence »). Il y conteste, en effet, le « principe de travail maximum » que Marcellin Berthelot avait énoncé dans le cadre de la thermochimie, et qui stipulait, pour simplifier, que toute réaction chimique spontanée s'effectuait de façon exothermique, par « diminution de l'énergie » (ce qui est inexact en effet !). Duhem introduisait la notion de potentiel thermodynamique. À température et pression constantes, ce n'est pas l'énergie mais l'énergie libre qui tend vers un minimum.

Duhem conçut une haine féroce contre Berthelot. Il est par ailleurs monarchiste, anti Dreyfusard actif et convaincu, ce qui renforce encore son opposition à la III^e République dont Berthelot est un serviteur zélé, et dont il devient une sorte d'icône : la science au service du progrès (comme en témoignent ses funérailles nationales au Panthéon en 1907).

Pierre Duhem va contribuer très notablement au développement de la thermodynamique (les équations de Gibbs-Duhem). Il s'intéressera à la philosophie des sciences et publiera divers écrits. Il ne sera jamais nommé à Paris, en Sorbonne, et en concevra beaucoup d'amertume.

Une science nouvelle, la Chimie Physique, opusculé de trente-huit pages, est à la fois une très intéressante étude de l'état des sciences et techniques au confluent de la chimie et de la physique à la fin du XIX^e siècle, un plaidoyer assez convaincant pour le développement d'un enseignement théorique et pratique de chimie physique, et un pamphlet contre la politique française de recherche et d'enseignement supérieur, qu'il se permet d'écrire en vertu du caractère non officiel et à vrai dire quelque peu confidentiel de la *Revue Philomathique de Bordeaux et du Sud-Ouest*. Son intérêt scientifique et historique se double ainsi du petit plaisir que procure la lecture des quelques rodomontades et exagérations dont le texte est truffé, et que je vais vous faire partager, au moins en partie. Cet essai de Pierre Duhem est à la fois instructif et distrayant !

Duhem commence son analyse par une description savoureuse de la chimie :

Tout traité de chimie débute en énumérant avec complaisance les marques qui distinguent les deux disciplines. Ne les énumérerait-il pas, que le lecteur n'aurait point de peine à les découvrir.

En physique que trouve-t-il ? Des grandeurs définies et mesurables, des lois générales, qui relient ces diverses grandeurs et qui ont la forme de théorèmes mathématiques ; des conséquences, déduites de ces lois par les méthodes de la géométrie ou de l'algèbre, et coulées, elles aussi, en cette forme précise et rigoureuse ; pour soumettre ces conséquences au contrôle de l'expérience, des appareils minutieux et compliqués dont le moindre organe est soumis à des épreuves multipliées ; des méthodes de mesure entourées de précautions raisonnées ; comme résultats de ces mesures, des nombres que des calculs laborieux discutent, corrigent et combinent.

En chimie que trouve-t-on ? Des énumérations de corps ; des descriptions de qualités, de consistances, couleurs, éclats, odeurs, saveurs, en un langage souvent étrange, parfois expressif, mais toujours peu soucieux de la précision géométrique ; des symboles moins algébriques qu'alchimiques, pour produire ou détruire les corps, pour modifier les qualités, un arsenal de cornues, de ballons, de récipients, de fourneaux, de creusets, dont la simplicité n'exclut pas l'aspect quelque peu baroque et hermétique ; des méthodes ? non, mais plutôt des procédés ingénieux, tranchons le mot, des recettes.

Voulez-vous préparer de l'acide phosphoreux ? Ouvrez le Dictionnaire de Würtz et lisez : On fait passer un courant de chlore sur une couche de phosphore, fondue sous l'eau et toujours maintenue en excès ; puis l'on évapore la solution pour chasser l'acide chlorhydrique formé ; l'évaporation doit être poussée jusqu'à ce qu'il commence à se dégager de l'hydrogène phosphoré. L'acide phosphoreux obtenu par ce procédé forme un liquide sirupeux qui se prend en une masse cristalline lorsque la concentration est suffisante.

Voulez-vous faire de la confiture de groseille ? Mettez, vous dit « la cuisine bourgeoise », le jus sur le feu, avec demi-livre de sucre par livre de jus ; écumez et laissez bouillir environ une demie heure ; versez en une cuillère sur une assiette ; si elle se fige la cuisson est faite ; mettez en pots et laissez prendre en gelée.

Ayant ainsi, assez joyeusement et férocelement, montré à quel point la chimie nécessitait le développement d'une véritable théorie, si possible fondée sur les concepts de la physique, Pierre Duhem entreprend de décrire de façon assez détaillée les différentes hypothèses nées au XIX^e siècle dans le but justement de rationaliser les phénomènes chimiques. Il décrit notamment fort bien la théorie de l'affinité de Berthollet, tentative d'une science des réactions chimiques

imitant la mécanique (la notion d'équilibre, l'affinité chimique et l'affinité physique se compensent à l'équilibre, ...). L'hypothèse de William Prout (loi des proportions définies) finira par l'emporter sur celle de Berthollet, après un long débat. Quelques chimistes en déduiront que la physique n'est pas toujours utile à l'établissement de la vérité scientifique. Ainsi Dumas :

N'allez pas croire que la mécanique et la physique nous aient toujours été fort utiles. La chimie avait peu à gagner et beaucoup à perdre dans le concours des physiciens, à l'époque où ceux-ci n'avaient à leur offrir que leurs systèmes de mécanique moléculaire.

Dans une deuxième partie de son étude, Pierre Duhem s'emploie à décrire l'émergence rapide de la chimie physique, telle qu'il l'observe dans le monde entier, et plus particulièrement en Europe bien sûr.

Le catalogue est éloquent : Ostwald et Van 't Hoff en Allemagne ; Bancroft à Cornell et la fondation du *Journal of Physical Chemistry* en 1896 ; un institut de physicochimie est créé à Göttingen (pour Nernst) ; 575 000 Francs sont consacrés à Leipzig pour fonder un institut dirigé par Ostwald ; à la mort de Helmholtz, Berlin s'attache les services de Van 't Hoff (acheté à Amsterdam), en 1896, alors qu'il avait travaillé avec Charles Würtz et Le Bel, et aurait pu venir s'installer en France, Pourquoi cette extraordinaire activité, se demande Duhem ?

Parce que l'Allemagne était la nation la plus universitaire du monde, elle est devenue la plus formidable puissance industrielle.

Il cite en exemple la synthèse de l'Alizarine colorant qui était jusqu'alors extrait de la garance. Il s'attache à décrire les énormes progrès de l'électrolyse et de l'électrochimie dans la fabrication des métaux. En France, il reconnaît la création d'un enseignement de chimie physique à Nancy, mais en explique l'existence par les apports financiers de Solvay (« les rois de la soude », avec Haller et P. Th. Muller).

Pierre Duhem se lance alors dans une grande tirade sur le financement de l'enseignement supérieur et de la recherche français, que je ne résiste pas à vous livrer (je vous rappelle que nous sommes en 1899) :

Pourquoi l'Université de Grenoble ne rivalise-t-elle pas avec le Polytechnikum de Zürich ? Sont-ce les hommes qui lui font défaut ? Le

doyen de la faculté des sciences, après avoir débuté en créant (...) l'étude thermique de la pile, a pris en physicochimie une place hors de pair en établissant ce que le monde entier nomme les Lois de Raoult ; (...) ; avec un sens très sûr et très clairvoyant, M. Paul Janet y avait inauguré, sans ressources, un cours d'électricité industrielle. Que fait l'État français, l'État qui a, à la fois la responsabilité de notre développement scientifique et la sauvegarde de notre propriété industrielle (*sic!*), pour favoriser à Grenoble l'enseignement de l'électrophysique, pour créer l'enseignement de l'électrochimie ? Il donne chaque année une subvention de 1 300 francs.

Et enfin, vient l'estocade, le règlement de compte :

Ceux qui, chargés des intérêts de l'enseignement français (*lisez Berthelot, NDA*), ont permis aux équivalentistes d'enrayer le développement de la chimie organique en France, ont commis une faute qui nous coûte cent millions par an ; que l'on ne commette pas aujourd'hui une faute semblable !

Quelque peu aveuglé par son ressentiment, Duhem en viendrait presque à adopter une attitude conciliante vis-à-vis de l'atomisme.

CONCLUSION

Cette contribution est faite de deux parties un peu disjointes, mais qui ont pour point commun de décrire et de réfléchir aux circonstances qui ont conduit à l'émergence de la chimie physique (« une science nouvelle ») en Europe à la fin du XIX^e siècle.

Tenants d'un « énergétisme » militant ou promoteurs de « l'hypothèse atomique » (devenue depuis Jean Perrin la théorie atomique), ou encore simples savants contribuant à la compréhension des phénomènes chimiques à l'aide des outils et modèles disponibles, qu'ils soient de nature micro- ou macroscopiques, c'est tout une communauté disparate qui s'attache à travers le monde à développer une approche des multiples facettes de la chimie expérimentale avec des méthodes empruntées à la physique, et transformées autant que de besoin pour parvenir à leur fin.

Pour mieux faire sentir les résonances et les dissonances entre ces deux parties, je livre ci-dessous la description que fait Duhem de la création du premier cours de chimie physique à Paris :

Au cours de la discussion du budget de 1895, après avoir exposé avec une remarquable clarté, à la Chambre des Députés, l'importance de l'enseignement physico-chimique, M. Denys Cochin ajoutait : « Il serait temps, je crois, de faire donner cet enseignement à Paris, dans une chaire spéciale, par un Professeur spécial, et c'est pour cela que je m'adresse à la Chambre : la dépense n'est pas grande, elle n'est que de 6 000 francs ». (...) Le crédit fût voté. Créé sous le nom de Cours complémentaire de chimie mathématique, et confié à un géomètre déjà promis à la mort, M. Gustave Robin, l'enseignement préconisé par M. Denys Cochin a repris, l'an dernier, sous le titre de chimie physique. Doué d'un petit laboratoire, et confié à un jeune physicien, M. Jean Perrin, qui comprend l'importance de sa mission et qui a la ferme volonté de l'accomplir, cet enseignement ne tardera pas à porter des fruits.

Pierre Duhem fait preuve d'une belle vision. L'installation de cet enseignement portera en effet ses fruits, et c'est précisément dans ce petit laboratoire que seront menées les expériences cruciales qui conduiront à la vérification expérimentale éclatante de l'hypothèse d'Avogadro. On ne dispose pas, à ma connaissance, d'éléments qui nous permettent de savoir si Pierre Duhem a lu *Les Atomes* paru en 1913, trois ans avant sa mort, et s'il a eu connaissance des travaux de Jean Perrin. Je laisse au lecteur le soin d'imaginer ce que fut, ou ce qu'aurait pu être sa réaction.

Atomes et le mouvement brownien

Cédric Villani

Professeur de l'Université de Lyon, Directeur de l'Institut
Henri Poincaré (CNRS/UPMC), Médaille Fields 2010

Nous allons parler d'atomes bien sûr, et du mouvement brownien, les deux étant historiquement liés. J'avais prévu au départ de ne parler que du mouvement brownien, puis je me suis convaincu qu'il fallait aussi que je parle un peu de l'équation de Boltzmann, un élément impossible à éliminer de l'histoire de la théorie atomique. J'avais initialement intitulé mon intervention : *Les atomes, de la biologie à la mathématique, en passant par le reste*. Et je me réfère en particulier, en disant cela, à une citation de D'Arcy Wentworth Thompson, dans son fameux ouvrage *Croissance et forme* (1917), l'un des ouvrages les plus singuliers de l'histoire des sciences : « Le mouvement brownien est le plus important des phénomènes par lequel les biologistes ont contribué aux sciences physiques ». Avant d'en arriver là, et de rappeler qu'il y a au départ une histoire biologique dans le mouvement brownien, nous allons aussi inscrire cela dans une autre histoire, qui passe à travers toutes sortes de sciences : celle du hasard. Je vais faire cet exposé en parlant de hasard dès le départ et en expliquant qu'il est partout, juste pour le petit clin d'œil.

LE HASARD LENTEMENT APPRIVOISÉ

Jacques Bernoulli, vers 1700, pose le problème des statistiques : peut-on dégager des lois qui s'appliquent à un grand nombre d'éléments aléatoires, à un grand nombre d'expériences ? C'est la problématique de la loi des grands nombres. En 1730, Abraham de Moivre est le premier à déceler l'un des objets les plus remarquables

dans tout ce qui touche au hasard : la loi gaussienne. De Moivre a l'« avantage » de pouvoir être considéré aussi bien comme un Français que comme un Anglais : il s'agit d'un Huguenot qui s'était exilé. Et la loi gaussienne :

$$\exp(-x^2)$$

ou une de ses variantes :

$$\frac{\exp\left(\frac{-x^2}{t}\right)}{\sqrt{2\pi t}}$$

a une histoire extraordinaire. De Moivre est donc le premier à s'apercevoir que lorsqu'on regarde les statistiques d'un ensemble de tirages aléatoire et que l'on calcule la moyenne, cela semble suivre des variations gaussiennes, avec beaucoup de petites déviations, et très peu de grandes déviations. Vers les années 1730, arrive l'aiguille de Buffon (Georges-Louis Leclerc de). Et que dit l'expérience de Buffon ? Prenez un parquet comme celui sur lequel je marche, et une aiguille dont la dimension est exactement égale à l'écartement du parquet (des rainures consécutives du parquet) ; puis laissez-la tomber par terre – d'absolument toutes les manières possibles (en l'air, en la balançant, etc.) ; et plus vous le faites au hasard et plus ça marchera : vous trouvez que le nombre de fois que l'aiguille traverse une rainure du parquet est asymptotiquement de 2 sur π – donc de l'ordre de deux tiers. C'est historiquement important pour plusieurs raisons. D'abord parce que vous voyez émerger une loi à partir de quelque chose qui est réalisé au hasard, de manière incontrôlable. Ensuite parce que vous voyez ce problème mélanger probabilité et géométrie, comme en témoigne le facteur π . En 1809 arrive la contribution de Gauss (Karl Friedrich) avec les lois de moindres carrés gaussiens, la statistique linéaire... qui n'est pas du tout la contribution la plus importante dans le domaine, et c'est assez ironique qu'on ait appelé cela loi de Gauss tant il y a de choses en mathématique qui mériteraient le nom de Gauss – on pourrait l'appeler loi Moivrienne, peut-être, ou Laplacienne.

Justement, le premier à obtenir une preuve mathématique qui tienne à peu près debout fut Laplace. Son théorème était considéré comme l'un des plus difficiles de son époque. Lorsqu'on connaît la loi des statistiques d'un grand nombre de tirages aléatoires, on

observe des fluctuations gaussiennes, donc une forme universelle, modulo certaines hypothèses très générales. En 1846, Adolphe Quetelet popularise cette « loi des causes accidentelles » comme il la nomme au départ, lois des erreurs, et l'exporte dans le domaine des sciences sociales. Si vous regardez les ouvrages de l'époque, il est question, par exemple, du nombre de crimes commis dans une ville d'une année sur l'autre, et leurs fluctuations. Ironiquement donc, cette loi gaussienne est issue d'un problème mathématique puis, contrairement à la « coutume », au lieu de s'orienter vers la physique, elle s'est dirigée vers les sciences sociales, avec des applications philosophiques non-triviales : savoir, par exemple, si l'on parvenait à prédire le nombre de crimes dans une ville, ce qui poserait des questions sur le libre-arbitre, et le choix de faire le bien ou le mal. Joseph Bertrand, en 1888, introduit la terminologie un peu malheureuse de « courbe de Gauss ». Bertrand est associé en particulier à tous ces paradoxes et ces considérations reliant probabilité et géométrie. En 1889, Francis Galton introduit une très belle formule pour parler de la loi gaussienne : « la loi suprême de la déraison ». Il remarque qu'à chaque fois que l'on prend un grand nombre d'éléments et que l'on fait une moyenne, on trouve une forme que l'on ne soupçonnait pas, de régularité – pourtant bien présente dès le départ. Il exprime donc bien cette idée – cette loi gaussienne, ce caractère universel –, qui fait que l'on peut prédire quelque chose au comportement statistique assez fin sans connaître les détails du phénomène que l'on observe. Elle est absolument remarquable.

Je vous ai dit qu'avec Quetelet, nous étions passés dans le domaine des sciences sociales. Deux décennies plus tard, cela arrive dans le domaine de la physique avec la révolution de la physique statistique. Il semble alors que Maxwell et Boltzmann aient été influencés, bien entendu, par le développement de la thermodynamique – qui se faisait initialement sans référence avec ce rôle du hasard –, mais aussi par les travaux de Quetelet et de ses contemporains. C'est, par une ironie tragique, à peu près le moment que choisit Boltzmann pour se suicider, persuadé que l'on n'arrivera jamais à visualiser une réalisation concrète, macroscopique, de la nature atomique de la matière. Le système atomique ne s'est pas imposé tout de suite, en atteste cette citation célèbre de Berthelot, en 1877 : « Le système atomique [...] n'est plus qu'un roman ingénieux et subtil » (je crois que c'est toi Alain [Dubois] qui m'avait fait part de cette citation). *A contrario*, lorsqu'on regarde *a posteriori*, en 1959, Mark

Kac – l'un des grands prodiges du xx^e siècle –, présente l'ouvrage de Boltzmann comme l'un « des plus grands livres de l'histoire des sciences exactes... ».

Passons à présent au mouvement brownien, et quel est le rapport avec Boltzmann, avec l'hypothèse atomique ? Avec l'idée développée par Maxwell et Boltzmann selon laquelle on pourrait exprimer des propriétés de la matière par le fait qu'elle est composée d'un très grand nombre de particules élémentaires ? Revenons en arrière, en 1827 : Robert Brown – botaniste qui s'est illustré notamment lors d'expéditions naturalistes – remarque ce genre de choses en observant des cellules végétales de très près. Il voit quelque chose qui s'agit de manière incessante. Quelle(s) conclusion(s) en tire-t-il ? Le texte de Brown est magnifique : il commence par se dire qu'il s'agit probablement d'une propriété vitale (puisqu'il examine des cellules vivantes) ; et puis il se dit que peut-être cela se poursuit après la mort (il observe alors des cellules mortes) ; il imagine ensuite qu'il est possible que cela n'ait rien à voir avec le fait que cela soit des cellules vivantes ou mortes, et examine donc de très fines particules de la pierre qu'il a concassée. Et il observe toujours le même comportement. Il en conclut donc que cela n'a rien à voir avec la vie, mais avec la nature profonde de la physique, de la matière. Brown n'est pas le premier à avoir observé cette agitation désordonnée, il y en a eu beaucoup avant lui. Mais il est le premier à l'avoir identifiée comme une question physique.

En 1905, avec Einstein et Smoluchowski, nous avons une explication théorique quantitative du mouvement brownien. C'est ironiquement le moment que choisit Boltzmann pour se suicider. Il n'avait, semble-t-il, pas compris les implications du travail d'Einstein. Celui-ci – qui avait bien lu Boltzmann – et Smoluchowski en arrivent à une explication théorique quantitative du mouvement brownien. Non seulement que c'est la manifestation des chocs incessants des molécules d'eau animées de mouvements erratiques sur les particules que l'on observe, mais aussi la possibilité de calculer les lois statistiques quantitative que l'on pourra comparer avec les expériences. Il y a aussi le lien avec l'équation de la chaleur, très antérieure – 1822, équation de Fourier. Et ce qu'on observe avec le mouvement brownien, ce ne sont pas les mouvements erratiques directement, mais les conséquences de ces mouvements erratiques et le fait que, de temps en temps, les petites molécules vont bombarder la grosse un peu trop dans un certain sens, ou un peu trop

Chapitre V Les fluctuations

Théorie de Smoluchowski. 231

Fluctuations de densité. — Opalescence critique. — Contrôle expérimental de la théorie de l'opalescence. — Le bleu du ciel. — Fluctuations chimiques. — Fluctuations de l'orientation moléculaire.

Chapitre VI La lumière et les quanta

Le corps noir. 241

Toute cavité complètement enclose dans de la matière de température uniforme est pleine de lumière en équilibre statistique. — Corps noir. Loi de Stefan. — Composition de la lumière émise par un corps noir. — Les quanta. — Le rayonnement qu'émet un corps noir permet de déterminer les grandeurs moléculaires.

Extension de la théorie des quanta. 250

Chaleur spécifique des solides. — Discontinuité des vitesses de rotation. — Rotations instables. — La substance d'un atome est toute ramassée en son centre. — Quantum de rotation d'une molécule polyatomique. Distribution de la matière dans une molécule. — C'est peut-être la lumière qui dissocie les molécules.

Chapitre VII L'atome d'électricité. 261

Rayons cathodiques et rayons X. Ionisation des gaz. — Les charges libérées dans l'ionisation des gaz sont égales à celles que porte un ion monovalent dans l'électrolyse. — Détermination directe de la charge des ions dans les gaz. — L'étude individuelle des charges prouve la structure atomique de l'électricité. — Valeur de la charge élémentaire. Discussion. — Les corpuscules. Recherches de Sir Joseph Thomson — Rayons positifs. — Magnétons.

Chapitre VIII Genèse et destruction d'atomes

Transmutations. 281

Radioactivité. — La radioactivité est le signe d'une désintégration atomique. — Genèse del'hélium. — Rayons α '. — Une transmutation

n'est pas une réaction chimique. — Les atomes ne vieillissent pas.
— Séries radioactives. — Cosmogonie. — Projectiles atomiques.

Dénombrements d'atomes. 293

Scintillations. Charge des projectiles α . — Dénombrement électrométrique. — Nombre des atomes qui forment un volume connu d'hélium. — Nombre des atomes qui forment une masse connue de radium. — Énergie de cinétique d'un projectile α .

Conclusions 299