

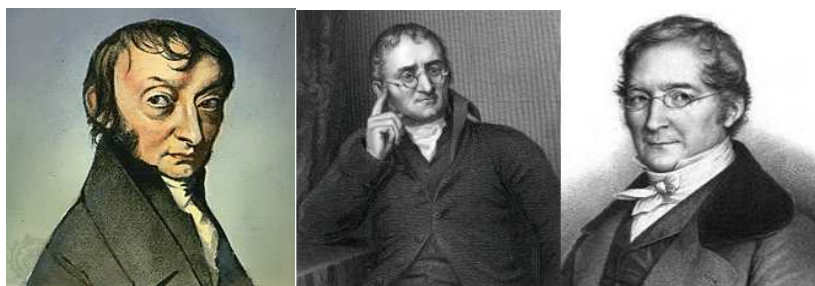
La constante d'Avogadro



Dans le cadre de l'année de la chimie en France, les associations scientifiques limousines, soutenues par l'Université de Limoges et le Rectorat, organisaient, en Février 2019, très exactement **le 6-02 à 10 h 23**, une journée consacrée à *Avogadro* et son nombre ($6,02 \cdot 10^{23}$). Au cours de cette journée, des élèves du secondaire et de classes préparatoires, étaient invités à mesurer le nombre d'*Avogadro* par la méthode cristallographique. Compte tenu de la précision du matériel mis à leur disposition, ils arrivèrent au chiffre correct avec une précision de 0,2 %, ce qui est tout à fait honorable. Mais savez-vous ce que représente le « nombre » d'*Avogadro*, nombre promu au grade de « constante » d'*Avogadro*, mais ceci, nous allons l'expliquer en son temps.

Mais qui était Avogadro ?

Amedeo Avogadro (1776-1856) était un physicien et un chimiste italien, célèbre pour avoir énoncé en 1811 l'hypothèse célèbre connue depuis sous le nom de « loi d'Avogadro » en s'appuyant sur les travaux du chimiste anglais *John Dalton* (1766-1844) et surtout sur ceux de **notre compatriote *Joseph-Louis Gay-Lussac*** (1778-1850)



Avogadro (1776-1856), *Dalton* (1766-1844), *Gay-Lussac* (1778-1850)

Dalton fut le premier qui, vers les années 1800, développa une véritable théorie atomique, qui, à la différence des « atomes » de *Démocrite* ou des « particules » de *Boyle*, reposait sur des mesures précises. Il faut bien admettre que, pendant tout le XIX^e siècle, cette théorie a fait l'objet de disputes homériques, les scientifiques (à l'époque, on disait les « savants ») se partageant entre « atomistes » qui croyaient à l'existence des atomes et « équivalentistes » pour qui les atomes ne représentaient qu'un artifice de calcul sans aucune réalité.

En 1801, *Gay-Lussac* s'illustra en énonçant que « de 0° C à 100° C, tous les gaz simples et composés, soumis à la même pression, se dilatent de la même quantité pour des augmentations égales de température et que 100 volumes de ces gaz à 0° C deviennent 137 volumes à 100° C ». Le chiffre de 137 est actuellement évalué à 136,608 581. Bien sûr, un tel résultat n'est valable que pour des *gaz parfaits*, mais *Gay-Lussac* manipulait les gaz à des pressions suffisamment faibles pour qu'ils puissent être considérés comme parfaits et ses mesures étaient particulièrement soignées.

En 1809, *Avogadro* s'attache à prouver que l'approche atomistique de *Dalton* et l'approche volumétrique de *Gay-Lussac* ne sont pas si incompatibles que cela, ce qui l'amena à énoncer, en 1811, sa célèbre hypothèse : « Deux volumes égaux de gaz, dans les mêmes conditions de température et de pression, contiennent le même nombre de molécules. » Cette hypothèse fut ignorée pendant 50 ans, car la notion d'« atomes » et de « molécules » avait beaucoup de peine à être acceptée par la communauté scientifique.

Ce n'est qu'en 1860 (quatre ans après la mort d'*Avogadro*, au moment où *d'Arsonval* avalait ses premiers pots de Nutella) qu'un autre italien *Stanislao Cannizzaro* (1826-1910) expliqua à ses collègues, durant un congrès tenu à Karlsruhe, que leurs problèmes métaphysiques seraient singulièrement résolus s'ils acceptaient de prendre sérieusement en considération les idées d'*Avogadro*.

Il fallut encore attendre la fin du siècle pour que l'existence réelle des atomes soit universellement acceptée. Pendant tout le XIX^e siècle, la formule chimique de l'eau s'est écrite H₂O ou HO suivant que l'existence des atomes était acceptée ou non.

Il faut tout de même dire, à la décharge des savants du XIX^e siècle, que la philosophie scientifique de l'époque, très *positiviste* sous l'influence du philosophe français *Auguste Comte* (1798-1857), interdisait les hypothèses non démontrées ou non démontrables. Il valait mieux faire une théorie qui s'en passât. Les scientifiques de nos jours ont tout de même les mains plus libres : une théorie non démontrée acquiert de la valeur par l'exactitude des conséquences que l'on en déduit. Par exemple, le *big bang* n'est, à l'heure actuelle qu'une théorie non démontrée, mais les nombreuses observations qu'elle permet d'expliquer rendent bien difficile l'apparition d'une théorie concurrente crédible.

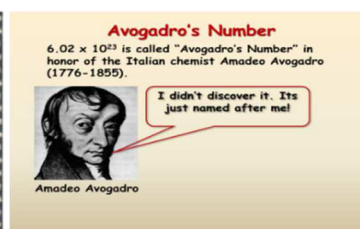
Le nombre d'Avogadro, c'est quoi ?

À partir de la loi des proportions définies préalablement établie par *Proust* (cette loi dit par exemple qu'un gramme d'hydrogène s'unit toujours à 8 grammes d'oxygène pour donner 9 grammes d'eau), *Dalton* dressa, en 1808, une liste de corps simples auxquels il attribua un symbole qu'il affecta d'une masse. En affectant la masse 1 à l'hydrogène (H), il est parvenu à 5 pour l'azote (N), 7 pour l'oxygène (O) etc. Quoique n'étant pas entièrement correctes, ces masses forment la base du tableau moderne des éléments. [Aujourd'hui, on pose H=1, N=14, O=16, ...]. *Dalton*, en appliquant le principe du rasoir d'*Occam* [Si plusieurs hypothèses peuvent expliquer un phénomène, la plus simple est vraisemblablement la meilleure] écrivit la réaction de formation de l'eau : H + O → HO.

Malheureusement, *Gay-Lussac*, lors de ses expériences sur les mélanges gazeux, avait observé que deux volumes d'hydrogène s'unissaient à un volume d'oxygène pour donner de l'eau, ce qui ne s'expliquait pas avec l'hypothèse de *Dalton*. Pour résoudre ce problème, *Avogadro* émit l'hypothèse qu'en réalité, les molécules d'hydrogène et d'oxygène sont diatomiques, ce qui conduisit à l'écriture correcte : 2 H₂ + O₂ → 2 H₂O. Quoique correcte, cette hypothèse mit un siècle pour être totalement acceptée.



Il a fallu attendre 50 ans pour que l'hypothèse d'Avogadro soit de mieux en mieux acceptée par la communauté scientifique.



C'est Jean Perrin qui, en 1909, proposa, de nommer ce nombre 6,02 x 10²³ mol⁻¹ : Nombre d'Avogadro.

Que l'hypothèse d'*Avogadro* soit rejetée, ignorée ou encore incomprise tient à ce qu'elle était trop novatrice par rapport au savoir de l'époque. Supposer que des molécules composées d'atomes semblables puissent exister paraissait absolument scandaleux. Elle tient aussi à la personnalité quelque peu atypique d'*Avogadro* : il ne fait partie d'aucune coterie scientifique, ne communique et ne voyage pratiquement jamais. Ajoutons à cela que la philosophie positiviste qui dominait les esprits n'arrangeait pas les choses. *Ampère* (1775-1836) énoncera, en 1814, trois années plus tard, une hypothèse analogue, tout en précisant qu'il n'a eu connaissance de l'hypothèse d'*Avogadro* qu'après la rédaction de son travail. Depuis, les Français lui ont attribué un lot de consolation en parlant de la loi d'*Avogadro-Ampère*. Reconnaissons qu'*Ampère* a beaucoup d'autres titres de gloire à son actif.

Maintenant, nous pouvons en arriver au *nombre d'Avogadro* : c'est le nombre N_A de *molécules* présentes dans une *mole* d'un composé donné. Une mole d'atomes d'hydrogène représente 1 g de H. tandis qu'une mole de molécules d'hydrogène représente 2 g de H₂. Notons que nous utilisons de manière un peu anachronique la notion de *mole*, puisque la *mole* (symbole : mol) apparue en 1971 a été définie comme la quantité de matière contenant autant d'entités élémentaires qu'il y a d'atomes dans 12 g de carbone 12. La conséquence de cette définition de la mole est que N_A s'exprime désormais avec une unité : la mol⁻¹ et donc, que le « *nombre d'Avogadro* » change de statut et devient la « *constante d'Avogadro* ». La Conférence générale des Poids et Mesures qui s'est tenue à Paris en Novembre 2018 a fixé la valeur de cette constante $N_A = 6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ mol⁻¹ exactement.

Si l'amélioration future des mesures montre que 12 g de carbone 12 ne contiennent plus N_A atomes de carbone, la valeur de la *constante d'Avogadro* ne changera pas pour autant. Pour fixer les idées, on peut dire que :

- 1 mole de molécules d'eau représente 18 g d'eau
- 1 mole de grains de sable (diamètre 0,1 mm) représente $7,2 \times 10^{17}$ kg de sable, soit la masse d'Épiméthée, petit satellite de Saturne de 110 km de diamètre.
- 1 mole d'étoiles représente (approximativement) le nombre d'étoiles présentes dans l'Univers.
- 1 mole de secondes représente 5 000 000 fois l'âge de l'Univers ($13,8 \times 10^9$ ans).

Mesure du nombre d'Avogadro

La notion d'atomes et de molécules devenant, grâce l'intervention de *Cannizzaro* en 1860 une réalité de mieux en mieux acceptée, la première mesure du nombre d'*Avogadro* en 1865 est due au physico-chimiste autrichien *Johann-Joseph Loschmidt*. Cette mesure a pu être réalisée grâce aux lois de *Gay-Lussac* et à la théorie cinétique des gaz établie par *Boltzmann*. Le nombre d'Avogadro est également appelé dans les pays allemands nombre de Loschmidt. La valeur trouvée à l'époque $N_A = 6,02 \times 10^{23}$ mol⁻¹ est étonnement proche de la valeur actuellement admise ($N_A = 6,022\ 140\ 76 \times 10^{23}$ mol⁻¹).

Il est intéressant de signaler la mesure de l'américain *Robert Andrews Millikan* (1868-1953) qui mesura la charge élémentaire, en pulvérisant de minuscules gouttes d'huile électrisées entre les deux électrodes d'un condensateur plan horizontal chargé. Ces expériences se sont avérées produire la première preuve expérimentale de la quantification de la charge électrique et valurent à *Millikan* le prix Nobel en 1923. Comme la charge d'une mole d'électrons était connue depuis les expériences de *Faraday*, faites en 1834, il suffisait de diviser la charge d'une mole d'électrons par la charge élémentaire pour obtenir le nombre d'*Avogadro*. Malheureusement, *Millikan* utilisa dans ses calculs une mauvaise valeur de la viscosité de l'air (ce ne fut qu'en 1936 que l'erreur put être rectifiée) de telle sorte que la valeur qu'il a obtenue pour la charge électrique élémentaire est un peu inférieure à celle que l'on connaît aujourd'hui et la valeur qu'il a obtenue pour le nombre d'*Avogadro* ($N_A = 6,06 \times 10^{23}$) est un peu trop grande et en tout cas, plus éloignée de la réalité que celle obtenue par *Loschmidt* 50 ans plus tôt. En 1941, la valeur la plus probable du nombre d'*Avogadro* était évaluée à :

$$N_A = 6,022 (\pm 0,005) \times 10^{23}. \text{ [Valeur fixée en 2018 : } N_A = 6,022\ 140\ 76 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}\text{]}$$

L'histoire ne s'arrête pas là : durant 20 ans, c'est-à-dire pendant tout l'entre-deux guerres, la réputation de *Millikan* était telle que sa valeur fut acceptée sans discussions. De nombreux scientifiques ont essayé de reproduire les résultats de *Millikan*. Soit, ils retrouvaient la même valeur que *Millikan*, auquel cas ils ne se posaient pas de problèmes, soit ils trouvaient la bonne valeur auquel cas ils pensaient s'être trompés. Alors ils recommençaient, tombaient toujours sur la bonne valeur et finissaient pas tripatouiller leurs résultats pour être en conformité avec le dieu de l'époque ! Rassurez-vous, même de nos jours, les scientifiques ne sont pas immunisés contre ces petits défauts !

Il existe de nombreuses méthodes pour accéder au nombre d'*Avogadro*, qui, toutes, conduisent au même résultat : le bleu du ciel qui est dû à la lumière solaire diffusée par les molécules de l'air, le rayonnement du corps noir, le mouvement brownien, l'effet *Raman*, la diffusion dans les gaz et naturellement la diffraction des rayons X qui constitue l'une des méthodes les plus précises parmi toutes celles dont on dispose.

Le nombre d'Avogadro à travers les âges

<i>Année</i>	<i>Valeur</i>	<i>Mesurée par :</i>
1865	$6,02 \times 10^{23}$	Loschmidt
1917	$6,062 \times 10^{23}$	Millikan
1928	$6,061 \times 10^{23}$	
1941	$6,024 5 \times 10^{23}$	Rectification de données
1963	$6,022 78 \times 10^{23}$	
2011	$6,022 140 78 (18) \times 10^{23}$	Coordination internationale
2014	$6,022 140 847 (74) \times 10^{23}$	Recommandé par CODATA
2015	$6,022 140 76 (12) \times 10^{23}$	Valeur donnée par le BIPM
2018	$6,022 140 76 \times 10^{23}$	Valeur définitivement fixée

Pierre Perrot
perrot9@gmail.com