

J. ROSMORDUC

Une méthode optique sur l'analyse de la structure de la lumière au XIXe siècle

Publications des séminaires de mathématiques et informatique de Rennes, 1984, fascicule 2

« Séminaires de mathématiques-science, histoire et société », , p. 1-18

http://www.numdam.org/item?id=PSMIR_1984__2_A10_0

© Département de mathématiques et informatique, université de Rennes, 1984, tous droits réservés.

L'accès aux archives de la série « Publications mathématiques et informatiques de Rennes » implique l'accord avec les conditions générales d'utilisation (<http://www.numdam.org/conditions>). Toute utilisation commerciale ou impression systématique est constitutive d'une infraction pénale. Toute copie ou impression de ce fichier doit contenir la présente mention de copyright.

NUMDAM

Article numérisé dans le cadre du programme
Numérisation de documents anciens mathématiques

<http://www.numdam.org/>

UNE METHODE OPTIQUE SUR L'ANALYSE DE LA STRUCTURE
DE LA LUMIERE AU XIXe SIECLE

J. ROSMORDUC
Université de Bretagne Oc.
Facultés des Sciences
Avenue Victor-Le-Gorgeu
29283 BREST CEDEX

UNE METHODE OPTIQUE SUR L'ANALYSE DE LA STRUCTURE
DE LA LUMIERE AU XIXe SIECLE

J. ROSMORDUC

Si l'idée d'utiliser la lumière comme outil d'investigation de la matière n'est pas, au début du XIXe siècle, absolument nouvelle (Newton envisageait déjà de déduire des renseignements sur les matériaux transparents de la mesure de leur "pouvoir réfringent"), elle n'a pas encore été effectivement appliquée. La découverte par Arago en 1811 de la polarisation rotatoire, son étude expérimentale par Biot ensuite, l'interprétation du phénomène par Fresnel donnent aux physiciens (à Biot d'abord et plus tard surtout à Pasteur), une possibilité de déduire de l'existence de cette modification apportée au rayon lumineux des informations précieuses sur la configuration de certains cristaux puis de certaines molécules.

L'évolution de l'optique au cours de la première moitié du XIXe siècle amène donc les physiciens à introduire un instrument inédit d'étude dans le corpus des méthodes d'analyse de l'époque. Il servira ensuite aux chimistes organiciens et les travaux de Pasteur conduiront au concept moderne de chiralité. Il faut noter que la polarimétrie n'est pas la seule technique de l'optique à avoir fourni au siècle dernier des moyens de perfectionnements nouveaux de la connaissance de la nature. La spectroscopie elle aussi contribué aux progrès de l'astronomie, ainsi d'ailleurs qu'à ceux de la chimie.

DE L'EXPERIENCE D'ARAGO AUX DECOUVERTES SUCCESSIVES DE BIOT

Arago est, au tout début du siècle, fermement partisan de la théorie corpusculaire comme le montre le texte qu'il présente en 1806 à l'Institut en compagnie de Biot (1). En février 1811, il lit à l'Institut un travail consacré aux couleurs des lames minces, sujet initialement étudié au XVIIe siècle par R. Boyle, R. Hooke et Newton, repris en 1802 par T. YOUNG, en 1807 par W. HERSCHEL (2). Il utilise divers matériaux transparents, notamment du mica (ou talc de Moscovie). Dans la suite de son étude, il rencontre des effets différents de ceux qu'il avait observés précédemment et qu'il va englober sous l'appellation de "polari-

sation colorée" (3). Plus précisément, il constate deux catégories d'effets, l'un avec une lame de "talc de moscovie", l'autre avec une plaque de quartz "coupée perpendiculairement aux arêtes du prisme hexaèdre" (4). Le premier sera ultérieurement baptisé "polarisation chromatique", le second "polarisation rotatoire". C'est ce dernier qui nous intéresse. A noter qu'Arago démontre expérimentalement que l'apparition des deux phénomènes est due à l'utilisation de la "lumière du ciel bleu" qu'il avait auparavant étudiée. Cette lumière est partiellement polarisée, contrairement à celle que diffuse un ciel couvert. Par la suite, il polarise le faisceau par réflexion sur une glace sans tain.

La technique utilisée par Arago est la suivante : la lumière polarisée traverse la plaque de quartz, laquelle n'est pas biréfringente compte-tenu de la manière dont elle est taillée. Elle est ensuite analysée à l'aide d'une lunette prismatique de Rochon. On obtient deux images colorées, les deux couleurs étant complémentaires. "La couleur de chaque image ne varie pas quand on fait tourner la plaque de quartz dans son plan. Quand on tourne l'analyseur de 180° dans un certain sens, l'une des images, qui était d'abord rouge, par exemple, devient successivement orangée, jaune, jaune verdâtre, vert bleuâtre, violacée et enfin rouge ; l'autre image reste toujours complémentaire sans qu'aucune d'elle passe jamais par une teinte neutre" (5). Le phénomène est très différent de celui de coloration des lames minces en lumière non polarisée, et de celui qu'Arago obtient en éclairant une lame de mica en lumière polarisée (polarisation chromatique) (6).

L'interprétation esquissée par Arago se situe dans le cadre de la théorie corpusculaire développée par Malus (7). La polarisation est la conséquence de l'orientation, par le dispositif polariseur, des axes des molécules de lumière parallèlement les uns aux autres. La traversée du quartz entraînerait une rotation de ces axes, rotation qui serait fonction de la couleur, les axes des molécules d'une même couleur restant parallèles entre eux.

LES LOIS DE BIOT.

"Arago n'approfondit pas davantage les brillantes trouvailles qu'il

venait de faire. Son esprit était doué d'une admirable clairvoyance mais il ne se souciait pas d'études approfondies ; sa curiosité une fois satisfaite, il passait à d'autres recherches" (8).

Le jugement de Picard sur Arago trouve une incontestable confirmation dans l'histoire de la polarisation rotatoire. Le futur membre du gouvernement provisoire de 1848 a effectivement délaissé le sujet après ses deux mémoires de 1811 et l'essentiel des apports expérimentaux ultérieurs est dû à Biot. Ce dernier améliore sensiblement la technique expérimentale. Le dispositif polariseur est, comme chez Arago, un miroir. Dans son premier montage, le dispositif analyseur est lui-aussi un miroir (9) Dans un second, il remplace le second miroir par un rhomboïde de spath d'Islande (10). Il perfectionne ensuite l'ensemble de manière à pouvoir dépasser les observations qualitatives d'Arago et à mesurer. Le polariseur est une glace noire, adaptée sur une monture qui tourne à frottement doux à l'une des extrémités d'un tube métallique. L'inclinaison du miroir sur l'axe du tube est réglable à l'aide d'un petit cercle gradué, de manière à ce que le rayon réfléchi, dirigé suivant cet axe, soit polarisé rectilignement. L'autre extrémité du tube porte une monture semblable à la précédente. Sa rotation est repérable, à l'aide d'un index, sur un cercle gradué. De plus cette monture porte un disque annulaire, inclinable d'un angle connu autour d'une perpendiculaire à l'axe du tube. C'est sur cet anneau que se fixe la lame cristalline à étudier.

L'analyseur est un prisme de spath achromatisé, solidaire d'un cercle divisé. Biot commence par régler la glace. En l'absence du cristal il tourne ensuite l'analyseur jusqu'à obtenir - pour une couleur donnée - le minimum de l'image extraordinaire. Le cristal fixé, il cherche à nouveau ce minimum. La rotation de l'analyseur de l'une à l'autre position lui indique alors la modification apportée par le cristal (11). Il est ensuite amené, comme Fresnel et également sur la suggestion d'Arago, à opérer en lumière rouge grâce à un verre de cette couleur prêté par son collègue. Quand il sera ultérieurement amené à étudier les liquides, le tube métallique du montage, initialement destiné à éviter les lumières parasites, servira également à accueillir les tubes remplis de liquides actifs examinés. Pour l'essentiel, Biot conservera ce type de montage, ne le modifiant que sur des points de détail (12). Et pratiquement, il faudra attendre L. Laurent et la réalisation en 1874 du polarimètre à pénombre pour que la technique polarimétrique fasse un progrès sensible (13).

Ceci étant, dès son premier Mémoire sur le sujet, Biot arrive à des conclusions importantes : ce qu'il considère comme une "rotation progressive des axes de polarisation des rayons" est proportionnelle à l'épaisseur de la lame (14) ; elle varie avec la couleur et décroît du violet au rouge (15). Enfin et cela est très important pour l'avenir, le physicien découvre l'existence de deux sortes de quartz, l'une qui provoque une rotation de "l'axe de polarisation" vers la droite, l'autre vers la gauche (16).

Puis, en 1815, Biot découvre en partie fortuitement l'existence du pouvoir rotatoire de certains liquides. "Ayant entrepris depuis quelque temps une série de recherches qui exigeaient que je misse des lames cristallisées dans différents fluides, afin d'y faire pénétrer les rayons très obliquement à leur surface, j'ai été conduit à la découverte d'un phénomène nouveau, d'autant plus remarquable qu'il paraît tenir uniquement à l'action individuelle des particules des corps sur la lumière, sans aucun rapport quelconque avec leur état d'agrégation. Ce phénomène est analogue à celui que l'on observe dans les plaques de cristal de roche, quand on y transmet les rayons lumineux parallèlement à l'axe de polarisation" (17). Ces liquides sont l'huile de térébenthine, "l'huile essentielle de laurier", "l'huile essentielle de citron", la dissolution d'alcool dans le camphre. Seebeck découvre le même phénomène dans des solutions de sucre (18).

La découverte de la polarisation rotatoire des liquides confirme Biot dans l'idée, déjà retenue par lui à propos du quartz, que le phénomène est dû à "...une faculté propre à ces molécules (*) indépendamment de leur état d'agrégation" (19). ((*)celles du matériaux actif). Pour confirmer sa supposition, Biot entreprend de préciser ses mesures initiales en utilisant divers rayons de lumière monochromatique issus d'un prisme. Il retrouve la proportionnalité de l'angle de rotation à l'épaisseur de substance traversée. "Il ne restait donc qu'à comparer les valeurs absolues des rotations dans chaque plaque pour les différents rayons : simples. En le faisant, je reconnus qu'elles étaient réciproquement proportionnelles aux carrés des longueurs de leur accès, ou aux carrés des longueurs de leurs vibrations dans le système des ondes"(20). Il démontre ainsi que le pouvoir rotatoire d'un mélange composé de plusieurs

corps actifs est proportionnel à leurs concentrations et à leurs pouvoirs rotatoires respectifs ce qui, écrit-il, achève "...de prouver que la faculté de faire tourner les axes de polarisation appartient aux particules mêmes des substances qui en jouissent" (21). En 1817, il avait de plus vérifié que le pouvoir de rotation de l'essence de térébenthine liquide se conservait encore quand la substance était vaporisée (22).

Il est intéressant de noter que cette série de résultats expérimentaux, patiemment obtenus et constamment améliorés au cours d'une trentaine d'années de travail, ne fut pas affectée par le débat entre Fresnel et Biot sur la nature de la lumière et sur celle du phénomène de polarisation, débat qui s'est conclu par la déconfiture complète du dernier nommé (23). Aimé Cotton aimait à dire : "les progrès de la physique viennent à la fois de l'introduction dans la science d'idées directrices nouvelles, de leur développement rigoureux et aussi du perfectionnement incessant de la technique expérimentale" (24). Si les deux premiers termes de cet énoncé ont essentiellement, pour ce qui nous préoccupe ici, été dus à Fresnel, le troisième est surtout imputable à Biot, même si les découvertes de Fresnel ont, en permettant de mieux comprendre les phénomènes, été à l'origine de progrès des techniques polarimétriques. L'énoncé de Bruhat par exemple - "Nous avons déjà dit que certaines substances, placées sur le trajet d'un faisceau de lumière polarisée, faisaient tourner le plan de polarisation. Les polarimètres sont des appareils destinés à mesurer la valeur de cette rotation. Le problème de la polarimétrie se réduit donc à la détermination de l'azimut d'une vibration rectiligne" (25) - ne se conçoit que grâce à la théorie de Fresnel. Comme M. Jourdain faisait de la prose, Biot a déterminé, sans le savoir, cet azimut en considérant qu'il repérait la direction des axes des molécules de lumière. Si ses interprétations sont fausses, ses résultats expérimentaux sont exacts. De plus, s'il s'est trompé - en partie du moins - à propos de la nature de la lumière, son raisonnement sur l'origine moléculaire du pouvoir rotatoire est juste.

INTERROGATIONS SUR LA STRUCTURE DES MILIEUX ACTIFS

Les créateurs de la cristallographie - Wallérius, Romé de l'Isle et Haüy notamment - se sont intéressés aux cristaux bi-réfringents sans pour autant étudier les particularités de leur structure (26). Buffon a attribué la propriété à une structure lamellaire des milieux concernés (27). Il faut ensuite attendre Biot pour que se développe plus avant l'interrogation sur le sujet. Le physicien consacre plusieurs mémoires à la question (28) et écrit notamment : "Ainsi, ces phénomènes, lorsqu'ils se manifestent dans les corps solides avec les caractères de continuité qui leur sont propres, attestent l'existence d'un mode d'arrangement pareillement continu et fixe ; en un mot ils décèlent un système cristallin intérieur ; ils peuvent, en conséquence, servir pour constater cet état des corps..." (29). Il préfigure ainsi une attitude générale qu'il définit en 1860 dans une "revue rétrospective" de son oeuvre : "Quand une propriété de la matière, jusqu'alors ignorée, vient s'ajouter à la somme de nos connaissances, le premier usage qu'il faut en faire, c'est de l'introduire dans les investigations antérieures, pour voir en quoi elle peut les compléter, les étendre, ou les éclairer d'un nouveau jour" (30). La polarisation rotatoire allait, à cet égard, être particulièrement riche en possibilités.

J.F.W. HERSCHEL constate en 1820, dans de nombreux cristaux de quartz, l'existence de facettes irrégulières. Elles sont inclinées, selon les cristaux, tantôt d'un côté, tantôt du côté opposé. De la direction de ces facettes dépend le sens du pouvoir rotatoire du cristal. Si ces facettes - dénommées "plagièdres" par Haüy - sont inclinées vers la droite, le cristal est généralement dextrogyre. Dans le cas opposé, il est lévogyre (31). La relation, ainsi découverte empiriquement par Herschell, a ensuite été contestée par Biot. Ce dernier a en effet découvert des cristaux de quartz actifs ne possédant pas les facettes indiquées ; chez d'autres, par ailleurs, le sens de la rotation est contraire à celui qui est déduit, selon la règle du physicien anglais, de la direction des facettes existantes. La dite-règle souffre donc des exceptions et ne peut être considérée comme absolue (32). Sa formulation a néanmoins eu le mérite d'attirer l'attention de quelques savants et

d'orienter leurs études vers la recherche d'un lien entre la forme cristalline et l'existence du pouvoir rotatoire. En 1821, Fresnel écrit : "Il est certains milieux réfringents, tels que le cristal de roche, dans la direction de son axe, les essences de térébenthine, de citron, etc., qui ont la propriété de ne pas transmettre avec la même vitesse les vibrations circulaires de droite à gauche et celles de gauche à droite. On conçoit que cela peut résulter d'une constitution particulière du milieu réfringent ou de ses molécules intégrantes, qui établit une différence entre le sens de droite à gauche et celui de gauche à droite ; tel serait, par exemple, un arrangement hélicoïdal des molécules du milieu qui offrirait des propriétés inverses selon que ces hélices seraient dextrorsum ou sinistrorsum" (33). L'interprétation de Fresnel est reprise en 1837 par Babinet, lequel entreprend de compléter les expériences faites par Fresnel en 1821 et de vérifier expérimentalement les hypothèses formulées à l'époque. Il y parvient effectivement à l'aide d'un dispositif interférenciel astucieux, adapté d'ailleurs de celui utilisé par l'auteur de la théorie (34).

Ceci étant, la cause physique de l'activité optique n'en est pas pour autant découverte. La lumière - si l'on peut dire - va venir des travaux de Pasteur sur l'acide tartrique et les tartrates.

PASTEUR ET LA DISSYMETRIE MOLECULAIRE.

Le dépôt qui se forme à la longue dans les tonneaux de vin, aujourd'hui communément appelé "tartre" (35), a été recueilli par les alchimistes du Moyen-Age. Par cristallisation successives dans l'eau, ils en extrayaient un corps blanc dit "crème de tartre" ou encore "pierre de vin" (36). Les chimistes du XVIIIe siècle s'intéressent au produit. Marggraf lui ajoute de la chaux, déclenchant ainsi une réaction qui donne un composé nouveau. Scheele fait, en 1769, agir de l'acide sulfurique sur ce dernier matériau et obtient un acide qu'il nomme "acidum tartari". C'est notre acide tartrique, que Rouelle le jeune fabrique en 1771 (37). Il est utilisé comme médicament et surtout pour fixer la couleur des textiles. En 1819, un fabricant alsacien d'acide tartrique, M. Kestner, obtient, en traitant des tartrates, des cristaux qui paraissent posséder les mêmes propriétés chimiques que l'acide tartrique, mais dont la grosseur et la solubilité sont différentes (38). La substance est baptisée "acide racémique" par Gay-Lussac (39). Berzélius, analysant en 1830 les acides tartrique et racémique, démontre que leurs poids atomiques et leurs

compositions sont identiques alors que certaines de leurs propriétés physiques sont différentes. Cela contribue à sa formulation d'un concept nouveau, celui d'isomérisie. "Sous le nom de corps isomériques"(*) écrit-il "je comprends (donc) ceux qui, avec une composition chimique semblable et un même poids atomique, possèdent des propriétés différentes" ((*) *souligné par Berzélius*) (40). La substance découverte par Kestner est alors appelée "acide paratartrique".

Herschell découvre les propriétés rotatoires des tartrates de potassium et de sodium. Biot les étudie en 1835, ainsi d'ailleurs que celles de l'acide tartrique en solution (41). La rotation que produit ce dernier est, dit Biot, vers la droite (42). Peu après il analyse les rotations de plusieurs combinaisons de l'acide tartrique lesquelles sont toutes dextrogyres, à l'exception du tartrate d'alumine qui est lévogyre (43). Le sujet fait l'objet d'une nouvelle note, lue par Biot à l'Académie le 13 mai 1838, note dont le prétexte est une lettre de Berzélius "...annonçant l'extension du caractère de l'isomérisie à un grand nombre de produits organiques". Pour distinguer les isomères, Biot propose d'utiliser dans certains cas la lumière polarisée, qui permet d'obtenir des renseignements"...directement sur la constitution des groupes moléculaires..." Il prend pour ce faire l'exemple des acides tartrique et paratartrique. "L'analyse chimique leur trouve une composition identique. Les expériences jusqu'ici connues paraissent établir que, dans toutes les combinaisons de même ordre avec d'autres substances, chacun d'eux porte exactement les mêmes proportions. Leur correspondance se conserve jusque dans la série des modifications qu'ils parcourent, quand on agit sur eux de la même manière pour les détruire. Néanmoins leur mode différent de cristallisation, surtout leur solubilité inégale quand ils sont désagrégés, inégalité qui se communique à plusieurs de leurs sels, suffit pour prouver indubitablement que leur constitution moléculaire est différente ; et ce sont là, je crois, les seuls caractères de dissemblance par lesquels la chimie les distingue. Mais dissolvez-les dans l'eau pour les désagréger, et faites passer un rayon de lumière polarisée à travers leurs solutions ; la diverse constitution de leurs particules deviendra aussitôt visible. Car l'acide tartrique agira sur cette lumière par un pouvoir moléculaire sensible, mesurable, qu'il portera dans tous les tartrates ; tandis que, dans les mêmes circonstances

aucune action appréciable de ce genre ne se montrera avec l'acide paratartrique, ni avec ses sels" (44). Or donc, si l'acide tartrique proprement dit est optiquement actif, son isomère l'acide paratartrique ne l'est pas.

Un élément complémentaire est apporté par une note de Mitscherlich lue par Biot à l'Académie : "Le paratartrate et le tartrate (double) de soude et d'ammoniaque ont la même composition chimique, la même force cristalline, avec les mêmes angles, le même poids spécifique, la même double-réfraction, et par conséquent les mêmes angles entre les axes optiques. Dissous dans l'eau, leur réfraction est la même. Mais le tartrate dissous tourne le plan de la lumière polarisée, et le paratartrate est indifférent, comme M. Biot l'a trouvé pour toute la série de ces deux genres de sels ; mais ici la nature et le nombre des atomes, leur arrangement et leurs distances, sont les mêmes dans les deux corps comparés" (45). Biot vérifie, à la demande de Mitscherlich, les expériences décrites. Il en conteste toutefois la conclusion, affirmant que "...les résultats de l'analyse chimique ne peuvent donner aucune indication sur le mode d'arrangement, non plus que sur le nombre ou la distance relative des corpuscules réellement atomiques qui constituent les corps..." (46). La seule propriété qui puisse être rapportée aux "...groupes moléculaires constituants eux-mêmes..." est le pouvoir rotatoire. Les acides tartrique et paratartrique, l'un agissant, l'autre n'agissant pas "... sur les plans de polarisation des rayons lumineux, manifestent ainsi l'individualité distincte de leurs molécules constituantes; il serait difficile de concevoir mécaniquement que ces molécules dissemblables étant prises en même nombre, placées à égales distances, et arrangées de la même manière, puissent produire des systèmes matériels, de dimensions sensibles, dont la forme cristalline et les propriétés physiques soient aussi exactement pareilles que dans les corps ainsi comparés ; du moins rien ne saurait en donner l'assurance, et le contraire serait plutôt à présumer"(47).

Il semble que cette note de Mitscherlich ait également intrigué Pasteur, alors élève de l'E.N.S., et qu'il fut amené à la vérifier. "Je ne pouvais comprendre", déclare-t-il plus tard, "que deux substances fussent aussi semblables que le disait Mitscherlich, sans être tout à fait identiques. Savoir s'étonner à propos est le premier mouvement de l'esprit vers la découverte" (48). Et le sujet de sa deuxième thèse de

doctorat de physique et chimie, soutenue en 1847, est :

- 1) "Etude des phénomènes relatifs à la polarisation rotatoire des liquides",
- 2) "Application de la polarisation rotatoire des liquides à la solution de diverses questions de chimie",

l'auteur spécifiant : "Convaincu de l'importance des recherches physiques pour éclairer bien des questions encore obscures de la chimie, et guidé par les travaux nombreux et importants de M. Biot sur la polarisation rotatoire des liquides, travaux trop négligés des chimistes, j'ai entrepris quelques recherches dont je soumetts les premiers résultats au jugement de la Faculté" (49).

Il est ainsi amené à affirmer "...que c'est chaque molécule, prise séparément dans un corps actif, qu'il faut comparer, pour l'arrangement de ses parties, à tout un cristal fini de quartz" (50).

Poursuivant sa recherche, Pasteur constate que "...l'acide tartrique et toutes ses combinaisons avaient des formes dissymétriques... Toutes ces formes tartriques avaient individuellement une image dans la glace qui ne leur était pas superposable" (51). L'acide paratartrique et ses sels ne possédant pas de pouvoir rotatoire, le physicien suppose logiquement que les cristaux ne présentent pas la dissymétrie précédente "...la dissymétrie de la forme du tartrate correspondra à sa dissymétrie optique ; l'absence de dissymétrie de la forme dans le paratartrate correspondra à l'inactivité de ce sel sur le plan de la lumière polarisée, à son indifférence optique" (52). Il constate effectivement que les cristaux examinés de tartrate de soude et d'ammoniaque portent "...les petites facettes accusatrices de la dissymétrie..." (53). Mais, à son grand étonnement, il découvre que les cristaux du paratartrate correspondant portent eux aussi "...les facettes de la dissymétrie" (54). "L'idée heureuse me vint d'orienter mes cristaux par rapport à un plan perpendiculaire à l'observateur et alors je vis que dans cette masse confuse des cristaux du paratartrate il y en avait de deux sortes sous le rapport de la disposition des facettes de dissymétrie. Chez les uns, la facette de dissymétrie la plus rapprochée de mon corps s'inclinait à ma droite, relativement au plan d'observation dont je viens de parler, tandis que, chez les autres, la facette dissymétrique s'inclinait à une gauche. En d'autres termes, le paratartrate se présentait comme formé de deux sortes de cristaux, les uns dissymétriques à droite, les autres dissymétriques à gauche" (55).

Pasteur sépare alors manuellement ces deux sortes de cristaux. Il vérifie que la solution obtenue est dans un cas lévogyre, dans l'autre dextrogyre. Par contre, le mélange des deux solutions est inactif. Sa conclusion, qu'il vérifie par de multiples expériences, est qu'il existe un acide tartrique droit "et un acide tartrique gauche". Ce que l'on avait précédemment baptisé "acide paratartrique" est le mélange en proportions égales, de ces deux formes, la rotation vers la droite, introduite par une moitié des cristaux étant globalement compensée par la rotation vers la gauche introduite par l'autre moitié.

Comme Biot, Pasteur pense qu'il s'agit là d'une propriété des molécules elles-mêmes (56), ce qu'il confirme par une série d'expériences relatives aux combinaisons et mélanges des substances actives avec d'autres substances. G. Bruhat résume la conclusion de cette enquête par ce qu'il nomme la "loi de Pasteur".

"Quand l'arrangement des atomes dans une molécule est tel que la molécule n'est pas superposable à son image dans une glace, la substance correspondante peut exister sous deux formes différentes, douées de pouvoir rotatoire, et inverses optiques l'une de l'autre" (57).

DE LA PROPRIÉTÉ PHYSIQUE À LA MÉTHODE D'ANALYSE

Biot puis Pasteur avaient clairement envisagé de faire de la lumière polarisée "un auxiliaire de la chimie". Le dernier nommé a montré, sans contestation possible, que la structure même des molécules est à l'origine de certaines de leurs propriétés optiques. A la suite, les travaux de Kékulé, de Boutlerov, de J.A. Le Bell et de van't Hoff fondent la stéréochimie (58). Au départ objets d'étude, la polarisation rotatoire naturelle et son corollaire la dispersion rotatoire naturelle sont devenus des moyens d'investigation de la chimie organique contemporaine. Ils ont été complétés par d'autres propriétés de nature proche, tel le dichroïsme circulaire optique (59).

Les travaux de Pasteur ont aussi débouché sur des connaissances plus générales relatives à la symétrie, lesquelles se sont notamment concrétisées dans certains aspects de l'oeuvre de Pierre Curie (60). Ils ont conduit à d'intéressants développements sur la matière vivante, lesquels sont toujours l'objet de recherches. Pasteur lui-même les expose ainsi :

"Vous n'avez peut-être jamais fait une remarque qui vous paraîtra bien simple quand je vous l'aurai signalée une première fois. Considérez un objet quelconque, naturel ou artificiel, du règne minéral ou du règne organique, vivant ou mort, fait par la vie ou disposé par l'homme, un minéral, une plante, une chaise, le ciel, la terre, enfin un objet quelconque. A n'envisager que la forme de tous ces objets, que leur aspect extérieur et la répétition de leurs parties semblables, s'ils en possèdent, vous trouverez que tous peuvent se partager en deux grandes catégories : la première catégorie comprendra tous les objets qui ont un plan de symétrie, la seconde catégorie comprendra tous ceux qui n'ont pas de plan de symétrie. Avoir un plan de symétrie - il peut y en avoir plusieurs dans le même objet, c'est pouvoir être partagé par un plan, de telle sorte que vous retrouviez à gauche ce qui est à droite. Cette table a un plan de symétrie, car, si j'imagine un plan vertical passant par ses deux bords opposés, je trouve à droite exactement ce qui est à gauche ; la chaise sur laquelle vous êtes assis a un plan de symétrie - elle n'en a qu'un, la table en a deux ; elle eût été ronde qu'elle en aurait eu une infinité - ; faites passer un plan vertical par le milieu du dos de votre chaise et par le milieu de son siège et vous laisserez à droite ce que vous retrouverez fidèlement à gauche. Au contraire, il y a des corps qui n'ont pas de plan de symétrie. Coupez une main sur un plan quelconque, jamais vous ne laisserez à droite ce qui sera à gauche. Il en est de même d'un oeil, d'une oreille, d'un escalier tournant, d'une hélice, d'une coquille spiralée. Tous ces objets et bien d'autres n'ont pas de plan de symétrie ; ils sont tels que, si vous les placez devant une glace, leur image ne leur est pas superposable. La main droite placée devant une glace vous donne pour image la main gauche. Un escalier tournant placé devant une glace vous donne l'escalier tournant en sens inverse. Or les groupements atomiques qui composent les molécules de toutes les espèces chimiques sont des objets et des assemblages comme tous les objets et tous les assemblages que nous trouvons autour de nous. A priori, donc, on peut croire qu'eux également doivent se partager en nos deux catégories : les groupements d'atomes qui ont un plan de symétrie

et une image qui leur est superposable et les groupements d'atomes qui n'ont pas de plan de symétrie et une image qui ne leur est pas superposable. En d'autres termes, il doit y avoir des groupes d'atomes symétriques et d'autres dissymétriques, c'est-à-dire des groupes droits et gauches, des groupes inversés les uns des autres. Ceux-ci, nous les connaissons ; c'est, par exemple, le groupe tartrique droit et le groupe tartrique gauche. Il existe une foule d'atomes dissymétriques qui attendent encore la production artificielle ou naturelle de leurs inverses. Nous avons le sucre droit, nous ignorons l'existence du sucre gauche. Nous avons l'albumine gauche ; nous ignorons l'albumine droite. Nous avons la quinine gauche ; nous ignorons la quinine droite...

Je veux que vous fassiez tout de suite une remarque : elle consiste en ce que, dans les corps qui ont un plan de symétrie, très souvent les parties que le plan de symétrie laisse à sa droite et à sa gauche n'ont pas, elles, de plan de symétrie. La chaise sur laquelle vous êtes assis a un plan de symétrie, comme je disais tout à l'heure ; c'est le plan vertical qui passe par le milieu du dos et le milieu du siège. Mais les deux moitiés de la chaise séparées par ce plan n'ont pas de plan de symétrie. Songez-y un instant : vous reconnaîtrez que la moitié droite n'est pas superposable à la moitié gauche. En d'autres termes, si vous me permettez cette assimilation, la chaise peut être considérée comme un paratartrique. Le corps humain est dans le même cas. C'est également un paratartrique ; il a un plan de symétrie qui passe par le milieu du front et le nombril. Or toutes les parties qui sont à droite ne peuvent être superposées à celles qui sont à gauche. Les unes et les autres n'ont pas de plan de symétrie. En d'autres termes, la symétrie est compatible avec une dissymétrie double et inverse, tandis que la symétrie est absolument incompatible avec une dissymétrie simple. Disons tout de suite, quoique ce sera plus clair tout à l'heure, que, si la dissymétrie simple est le produit d'actions et de forces dissymétriques, la dissymétrie double est le produit de forces symétriques.

Messieurs, une particularité singulière concerne la dissymétrie moléculaire. On trouve la dissymétrie établie dans un très grand nombre de principes immédiats des animaux et des végétaux, notamment dans les principes immédiats essentiels à la vie. Tous les produits, pour ainsi

dire, de l'oeuf et de la graine sont dissymétriques.

Il existe, sans doute, chez les animaux et les végétaux des principes immédiats, tels que l'urée et l'acide oxalique, qui ne sont pas dissymétriques ; mais ce sont des produits de seconde main, en quelque sorte, comparables à nos produits des laboratoires chez lesquels la dissymétrie est absente.

En d'autres termes, lorsque le rayon de lumière solaire vient à frapper une feuille verte et que le carbone de l'acide carbonique, l'hydrogène de l'eau, l'azote de l'ammoniaque et l'oxygène de cet acide carbonique et de cette eau forment des composés chimiques et que la plante grandit, ce sont des corps dissymétriques qui prennent naissance. Vous, au contraire, tout habiles chimistes que vous êtes, quand vous unissez par mille manières ces mêmes éléments, vous faites toujours des produits dépourvus de dissymétrie moléculaire. Il n'existe pas, à ma connaissance, un seul produit de synthèse chimique, né sous l'influence de causes qu'on peut considérer comme propres à la vie végétale, qui ne soit dissymétrique, qui n'ait, en d'autres termes, la forme générale d'une hélice, d'un escalier tournant, d'un tétraèdre irrégulier, d'une main, d'un oeil...

Par opposition, il n'existe pas un seul produit de synthèse préparé dans les laboratoires ou dans la nature minérale morte, qui ne soit de la forme d'un octaèdre, ou d'un escalier droit..." (61).

Se trouve notamment ici posé par Pasteur le problème de la "synthèse asymétrique", toujours d'actualité, et qui a alimenté les spéculations des scientifiques et des philosophes "vitalistes" du XIXe siècle à nos jours (62).

NOTES :

- (1) F. Arago et J.B. Biot, "Mémoires sur les affinités des corps pour la lumière et particulièrement sur les forces réfringentes de différents gaz", Mém. de l'Inst., 2ème semestre de 1806, p. 301-387.
- (2) Le mémoire n'est publié qu'en 1817 par la Société d'Arcueil. F. Arago, "Mémoire sur les couleurs des lames minces", dans "Oeuvres complètes de F. Arago", t. X, Paris, 1858, p. 1-35.
- (3) Voir notre article : "Pôle", "polarité", "polarisation"... dans le vocabulaire de l'optique, Documents pour l'histoire du vocabulaire scientifique, C.N.R.S., Paris, n° 2, 1981, p. 93-104.
- (4) F. Arago, "Mémoire sur une modification remarquable qu'éprouvent les rayons lumineux dans leur passage à travers certains corps diaphanes, et sur quelques autres nouveaux phénomènes d'optique", Mém. de l'Institut, 1811, t. 12, p. 93-134 et "Oeuvres complètes...", t. X, p. 36-74 - p. 56.
- (5) E. Mascart, "Traité d'optique", t. II, Paris, 1891, p. 247.
- (6) voir notre travail, "la polarisation rotatoire naturelle, de la structure de la lumière à celle des molécules", thèse, Brest, 1980, p. 61-85.
- (7) id., p. 45-49 et 111-115.
- (8) E. Picard, "La vie et l'oeuvre de Jean-Baptiste Biot", Paris, 1927, p. 19-20.
- (9) J.B. Biot, "Mémoire sur de nouveaux rapports qui existent entre la réflexion et la polarisation de la lumière par les corps cristallisés", Mém. de l'Inst., 1ère partie, 1811, p. 135-280 - p. 140.
- (10) id., p. 142.
- (11) J.B. Biot, "Mémoire sur un nouveau genre d'oscillation que les molécules de la lumière éprouvent en traversant certains cristaux", Mém. de l'Institut, 1812, t. 13, p. 1-371.
- (12) J.B. Biot, "Sur la construction des appareils destinés à observer le pouvoir rotatoire des liquides", Ann. de phys. et chim., t. LXXIV, 1841, p. 401-430. et C.R. de l'Acad. des Sci., 1840, p. 413-432.
"Instructions pratiques sur l'observation et la mesure des propriétés optiques appelées rotatoires, avec l'exposé succinct de leur application à la chimie médicale scientifique et industrielle", Paris, 1845.
- (13) L. Laurent, "Nouveau saccharimètre", Journ. de Phys., 1871, t. 3, p. 183-186.
- (14) J.B. Biot, op. cité note (11), p. 246.
- (15) id., p. 256-257.
- (16) id., p. 262-263.

- (17) J.B. Biot, "Phénomènes de polarisation successive, observés dans les fluides homogènes", Bull. de la Soc. Philomatique de Paris, 1815, p. 190-192.
- (18) Il y a eu une polémique entre Biot et Seebeck quant à la découverte de la polarisation rotatoire des liquides, chacun d'entre eux prétendant à l'antériorité. Il est difficile de trancher en faveur de l'un ou de l'autre auteur - voir :- E. Verdet, "Leçons d'optique physique", t. II, Paris, 1869, note 1, p. 266.
- J. Herschel, "Traité de la lumière", trad. franc., Paris, 1829, p. 550. La polarisation rotatoire des solutions de sucre a, de l'aveu même de Biot, été découverte par Seebeck - voir J.B. Biot, "Comparaison du sucre et de la gomme arabique dans leur action sur la lumière polarisée", Bull. de la Soc. Philom. de Paris, 1816, p. 125-127.
- (19) J.B. Biot, "Mémoire sur les rotations que certaines substances impriment aux axes de polarisation des rayons lumineux", Mém. de l'Acad. des Sci., t. II, 1817, p. 41-136 ; p. 45.
- (20) J.B. Biot, "Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique", Mém. de l'Acad. des Sci., 1835, t. 13, p. 39-175 ; p. 65. Autrement dit, dans le cadre de la théorie ondulatoire, le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ est de la forme :
$$[\alpha] = \frac{A}{\lambda^2}$$
. Voir : G. Bruhat, "Traité de polarimétrie", Paris, 1930, p. 230
- (21) op. cité note (11), p. 119.
- (22) id., p. 130.
- (23) Voir notre travail cité note (6), p. 111-136 et 137-207.
- (24) Cité par A. de Grammont dans "A la mémoire de M. Aimé Cotton", Paris, 1951
- (25) G. Bruhat, op. cité note (20), p. 61.
- (26) J. Rosmorduc, op. cité note (6), p. 42-44 et : "L'idée d'une structure de la lumière dans l'histoire de la physique", Cahiers d'histoire et de philosophie des sciences, 1977, n° 2, p. 22-24.
- (27) G.L.L. de Buffon, "Les minéraux" (dans "Oeuvres complètes de Buffon", t. VII, rééd., Paris, 1819, p. 395-396 et 405-408).
- voir : H. Brühl-Metzger, "Une théorie de la double réfraction chez Buffon", Bull. de la Soc. Franc. de Minéralogie, t. 37, 1914, n° 5, p. 162-170.
- (28) J.B. Biot, "Découverte d'une différence physique dans la nature des forces polarisantes de certains cristaux", Bull. de la Soc. Philom. de Paris, 1816, p. 173-174. "Mémoire sur l'utilité des lois de la polarisation de la lumière pour reconnaître l'état de cristallisation et de combinaison, dans un grand nombre de cas où le système cristallin n'est pas immédiatement observable" Mém. de l'Acad. des Sci., t. I, 1816, p. 275-346.
"Sur l'utilité des lois de la polarisation de la lumière pour manifester l'existence et la nature des systèmes cristallins", Ann. de Chim. 1818, t. VII, p. 438-440.
- (29) J.B. Biot, Mém. de 1816 cité note (28), p. 286-288.
- (30) J.B. Biot, "Introduction aux recherches de mécanique chimique dans lesquelles la lumière est utilisée auxiliairement comme réactif", Ann. de chim. et de phys., 3ème série, 1860, t. LIX, p. 206-326 ; p. 326.
- (31) J.F.W. Herschel, "On the rotation impressed by plates of Rock Crystal on the planes of polarization of the rays of light, as connected with certain particularities in its crystallisation", Lamb. Phil. Soc. Trans., I, 1822, p. 43-52.

- (32) J.B. Biot, "Sur la cause physique qui produit le pouvoir rotatoire dans le quartz cristallisé", C.R. de l'Acad. des Sci., t. VIII, 1839, p. 683-691.
- (33) A. Fresnel, "Second mémoire sur la double-réfraction", Oeuvres complètes d'Augustin Fresnel, t. II, p. 479-596 ; p. 505-508. Fresnel interprète la polarisation rotatoire comme le résultat d'une "double réfraction circulaire". Une vibration polarisée rectilignement peut être décomposée en une somme de 2 vibrations polarisées circulairement, l'une à droite, l'autre à gauche. Selon Fresnel, la vitesse de propagation de ces 2 vibrations est différente dans un milieu actif. L'une étant, à la sortie du milieu, en retard sur l'autre, la vibration rectiligne résultante a tourné d'un certain angle par rapport à sa direction initiale. J. Rosmorduc, op. cité note (6), note (222), p. 203-205.
- (34) Babinet J., "Mémoire sur la double-réfraction circulaire", C.R. de l'Acad. des Sci., 1837, t. IV, p. 900-905.
- (35) du terme arabe "tartar". v. : J. Nicolle, "Pasteur. Sa vie/ sa méthode / ses découvertes", Paris-Verviers, 1969, p. 43-44.
- (36) N. Lémery, "Cours de chimie", Paris, 1713, p. 686-687 - cité par F. Dagognet, "Méthodes et doctrine dans l'oeuvre de Pasteur", Paris, 1967, p. 38-39.
- (37) J. Nicolle, op. cité note (35), p. 44. La formule de l'acide tartrique est $C_4 H_6 O_6$.
- (38) id., p. 45.
- (39) de "racemus", grappe de raisin. J.L. de Gay-Lussac, "Note sur un nouvel acide", notice lue à l'Académie Roy. des Sc. le 22/11/1820.
- (40) cité par J. Nicolle, op. cité note (35), p. 45-46.
- (41) J.B. Biot, "Mémoire sur la polarisation circulaire et sur ses applications à la chimie organique", Mém. de l'Acad. des Sci., t. 13, 1835, p. 39-175.
- (42) id., tableau G, p. 168.
- (43) J.B. Biot, "Sur les propriétés moléculaires de l'acide tartrique", C.R. de l'Acad. des Sci., t. I, 1835, p. 457-458.
- (44) J.B. Biot, "Sur l'emploi de la lumière polarisée pour manifester les différences des combinaisons isomériques", C.R. de l'Acad. des Sci., t. VI, 1838, p. 665-666.
- (45) J.B. Biot, "Communication d'une note de M. Mitscherlich par M. Biot", "C.R. de l'Acad. des Sci., t. 19, 1844, p. 719-720.
- (46) id., p. 721-722.
- (47) id., p. 723.
- (48) L. Pasteur, "La dissymétrie moléculaire", Conf. faite à la Soc. Chim. de Paris le 22 déc. 1883 - dans "Oeuvres de Pasteur", t. I, "la dissymétrie moléculaire", Paris, 1922, p. 369-370 - cité par F. Dagognet, op. cité note (36), p. 43.

- (49) "Oeuvres de Pasteur", t. I, p. 20.
- (50) id., p. 21.
- (51) op. cité note (48), p. 370.
- (52) id., p. 371.
- (53) id., p. 371.
- (54) id., p. 371.
- (55) id., p. 371.
- (56) sauf dans certains cas, comme celui du quartz, "...où l'hémiédre non superposable..." existe "...dans les cristaux, sans y être accompagnée de la propriété rotatoire moléculaire..." (id., p. 123-124).
- (57) G. Bruhat, op. Cité note (20), p. 209.
- (58) J. Jacques, "La naissance de l'idée de la structure chimique et les savants du XIXe siècle", Conf. du Palais de la Découverte, série D, n° 38, nov. 1955.
E.L. Eliel, F. Basolo, "Eléments de stéréochimie", trad. fran., Ediscience, Paris, 1970, p. 1-8.
- (59) Voir - G. Bruhat, op. cité note (20), p. 208-234.
- P. Crabbé, "Applications de la dispersion rotatoire optique et du dichroïsme circulaire optique en chimie organique" trad. fran., Gauthier-Villars, Paris, 1968.
- (60) voir "Oeuvres de Pierre Curie" Paris, 1908, p. 6-55.
- (61) op. cité note (48), p. 372-374.
- (62) voir à ce propos : - J.P. Mathieu, "la synthèse asymétrique", Paris, 1935.
- J. Roemorduc, "Aimé Cotton (1869-1951), le savant, l'homme, le citoyen", thèse de 3e cycle, Univ. Paris I, 1971, p. 30-36 et 145-148.