

La construction du concept d'équilibre chimique

Kostas Ganaras et Alain Dumon

Summary

The building of chemical equilibrium concept

Berthollet presented his chemical theory in his main work intitled *Essai de statique chimique*, which was published in 1803. He introduced the notion of chemical equilibrium and incomplete reaction and he exposed the factors that have an influence on this equilibrium. Berthollet's chemical theory was at odds with the other conceptions of the chemical phenomena and their interpretation of the time. The concept of chemical equilibrium that he introduced is also at odds with the one shared by chemist today. The historical course we are presenting attends to study the different steps that helped building the concept of chemical equilibrium.

Mots-clés

Histoire de la chimie, équilibre chimique.

Key-words

History of chemistry, chemical equilibrium.

La théorie des affinités et le sens naturel des transformations

En simplifiant beaucoup, on peut dire qu'avant le XVIII^e siècle, l'explication des réactions chimiques (union des corps entre eux, décomposition, précipitation, volatilisation) fait appel à la notion d'affinité. Le principe de « la règle des affinités » qui affirme l'attraction du semblable pour le semblable, est sous-jacente à toute description et explication de l'action chimique. Selon Daumas [1], à cette époque « *L'acte chimique élémentaire se présentait à l'esprit comme un combat brutal, une sorte de lutte, d'étreinte dans laquelle succombait l'un des antagonistes ; ou bien comme une union célébrée avec éclat* ». Cette affinité a un statut qualitatif, c'est une propriété intrinsèque des corps, une qualité, une prédisposition qui fait que deux corps mis en présence s'unissent. Cette notion vague et intuitive de l'affinité est rejetée par les cartésiens qui la considèrent comme une cause occulte. Adoptant une représentation corpusculaire de la matière, ils expliquent les transformations dont elle est l'objet par la figure des particules, et leur mouvement provoqué par celui d'une matière subtile qui les environne. Voici comment Lémery [2] décrit les alcalis : « *Pour ce qui est des alkalis, on les reconnaît quant on verse de l'acide dessus, car aussitôt, ou peu de temps après, il se fait une effervescence violente, qui dure jusqu'à ce que l'acide ne trouve plus de corps à raréfier. Cet effet peut faire raisonnablement conjecturer que l'alkali est une matière composée de parties raides et cassantes dont les pores sont figurés de telle façon que les pointes acides y étant entrées, elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement* ».

Au XVIII^e siècle, l'affinité va devenir clairement un concept relationnel. Newton introduit l'idée d'une force d'attraction à faibles distances entre les particules de la matière [3] : « *Les attractions de la gravité, du magnétisme et de l'électricité s'étendent jusqu'à des distances fort sensibles ; aussi tombent-elles sous le sens et la perception même du vulgaire. Mais il peut y avoir d'autres attractions qui s'arrêtent à de si petites distances qu'elles ont échappé jusqu'ici à toute observation, et peut être que l'attraction électrique peut agir à ces sortes de petites distances, même sans être*

excitée par le frottement ». L'affinité est alors due aux forces réciproques qui sont la cause des phénomènes chimiques : « *Puisque les métaux dissous dans les acides n'attirent à eux qu'une petite partie de l'acide, il est clair que leur force attractive ne s'étend qu'à de petites distances. Et comme, en algèbre, les quantités négatives commencent là où s'évanouissent et finissent les positives ; de même en mécanique, la force répulsive doit commencer à se manifester là où la force attractive vient à cesser* ». L'affinité devient chez les chimistes newtoniens une attraction interparticulaire exprimable par une force. C'est ainsi que Bergman interprète le fait que les particules dissoutes demeurent en suspension dans le solvant par une force qui s'exerce entre les particules des différents corps [4] : « *Cette propriété fait que les éléments de l'un sont attirés par ceux de l'autre et séparés par là de la masse qu'ils composent. Après cette séparation ils se joignent ensemble et forment une infinité de nouvelles espèces de corps* ».

Bien que le courant des chimistes antinewtoniens (Rouelle, Venel) s'oppose à cette notion d'affinité pensée comme attraction interparticulaire, la théorie des affinités (version newtonienne) devient un paradigme chimique largement employé pour la conception et l'analyse de l'expérimentation chimique au XVIII^e siècle. Après les travaux de Geoffroy (1718-1719), une quantité considérable de données sur les affinités va être accumulée dans des tables d'affinités. Ces tableaux descriptifs, comparatifs et classificatoires des faits observés sont destinés à permettre de prévoir le résultat d'une réaction envisagée mettant en présence quelques corps connus, par exemple le déplacement réciproque des métaux dans leurs sels. Avec Bergman, dans la deuxième partie du XVIII^e siècle, la théorie des affinités atteint son point culminant. La réaction chimique devient objet d'étude de manière méthodique et exhaustive sur le plan expérimental. Le champ empirique le plus largement étudié est celui des réactions que l'on appelle « de déplacement » entre acides, bases et sels (le sel étant considéré comme combinaison d'un acide et d'une base) : un acide *déplace totalement* au cours d'un échange l'autre acide dans la combinaison du sel si son affinité pour la base du sel est plus forte ; il en est de même pour la réaction entre une base et un sel ainsi que

pour les réactions entre deux sels considérées comme des réactions de double déplacement. Les réactions sont expliquées comme le résultat de forces d'attraction, appelées *attractions électives* ou *affinités électives*, entre les substances : l'affinité entre deux substances est une constante. Les réactions chimiques sont donc considérées comme des réactions complètes, toujours dans le même sens : une direction naturelle, spontanée, dépendante de la nature des réactifs, indépendante des conditions expérimentales dans lesquelles elles ont lieu. L'affinité ou attraction élective traduit la tendance de deux substances à s'unir selon une logique de tout ou rien, le plus fort gagne. Guyton de Morveau (1772), Wenzel (1777), Kirwan (1791), et Fourcroy (1793) chercheront, parmi d'autres, à donner des valeurs numériques aux forces des affinités.

Bergman considère, dans un premier temps, qu'aucun autre facteur que la chaleur ne peut influencer l'ordre des affinités. Baumé [5] ayant remarqué que les substances se comportent les unes vis-à-vis des autres différemment dans des conditions différentes et que les affinités des corps sont différentes suivant qu'ils réagissent à la température ordinaire ou à une température plus élevée, distingue l'affinité par voie humide de l'affinité par voie sèche pour résoudre le problème. Bergman adopte également ce point de vue et note que parfois la quantité des substances en présence peut influencer la direction de la réaction. Ces exceptions sont regardées comme des irrégularités dont on déterminera la cause dans la suite des recherches, l'ordre des affinités pouvant être corrigé.

Avec Berthollet : un changement de paradigme

Mais les contradictions et les irrégularités prolifèrent et les limites de la conception des affinités constantes commencent à apparaître plus clairement vers la fin du XVIII^e siècle. Dans un ouvrage d'enseignement [6], Fourcroy, qui adhère aux idées de Bergman, justifie ces contradictions par des circonstances spécifiques (état physique de la substance, réchauffement, refroidissement, présence d'autres substances, inattention de la part du chimiste). D'autres chimistes font intervenir l'influence de forces autres que l'affinité ; ainsi dans ses mémoires [7], Guyton de Morveau oppose dans quelques cas la force de cohésion à l'affinité. Lavoisier établit une table d'affinité de l'oxygène pour les métaux, mais il montre une certaine réticence par rapport à la validité du principe d'affinité constante [8]. Il identifie différents facteurs qui influencent l'affinité : la température, la pression de l'atmosphère, l'état physique des corps, les effets de l'attraction de l'eau et peut-être de sa décomposition dans le cas de solutions, les différents degrés de saturation. De plus, il met en cause le principe, jusque-là admis implicitement, d'une réaction chimique totale : « On se formerait une fausse idée des affinités, si on se persuadait que, dans tous les cas, un corps enlève à un autre la totalité du principe pour lequel il a le plus d'affinité [...]. Il faut donc considérer l'oxygène dans ces forces de décomposition comme obéissant à deux forces inégales : d'une part il est attiré par le métal qui tend à le réduire en chaux, autrement dit en oxyde ; de l'autre, il est retenu par le soufre (de l'acide sulfurique), & se répartit entre les deux, jusqu'à ce qu'il y ait équilibre » [9].

Les exceptions, les contradictions, les limites, l'identification de facteurs modifiant les affinités vont conduire Berthollet, qui se situe dans le courant de pensée dit des *idéologues* qui

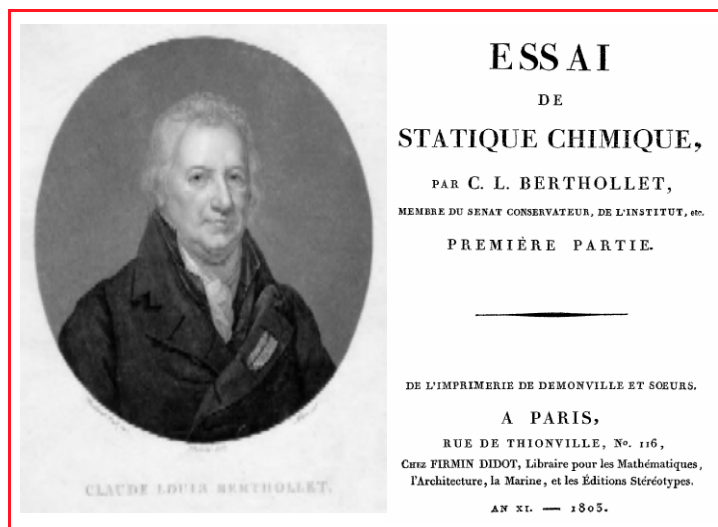


Figure 1 - Berthollet (1748-1822) et la page titre de son *Essai* [10].

croient que le monde est intelligible et qu'on peut en découvrir les lois naturelles, à rechercher les lois auxquelles obéissent les réactions chimiques [10] (figure 1). Deux séries d'observations vont l'amener à remettre en cause la validité scientifique de la théorie des affinités constantes. Il s'intéresse au problème industriel d'amélioration du rendement d'extraction du salpêtre, utilisé pour la fabrication de la poudre à canon, par lavage avec de l'eau des calcaires salpêtrés tirés de carrières et de déblais. Il remarque que la tendance à réagir ne dépend pas uniquement de la nature des réactifs, mais également des quantités des substances mises en présence ; elle est fonction de la concentration dans le langage d'aujourd'hui. La deuxième série d'observations concerne la formation du natron (carbonate de sodium) dans les lacs en Égypte [11] dont Volney donne la description suivante : « Des objets plus intéressants sont les deux lacs de Natron... ils sont situés dans le désert de Chaiat ou de Saint-Macaire, à l'ouest du Delta. Leur lit est une espèce de fosse naturelle, de trois à quatre lieues de long, sur un quart de large ; le fond en est solide et pierreux. Il est sec pendant neuf mois de l'année ; mais en hiver il transsude de la terre une eau rouge-violet, qui remplit le lac à cinq ou six pieds de hauteur ; le retour des chaleurs la faisant évaporer, il reste une couche de sel épaisse de deux pieds et très dure, que l'on détache à coups de barre de fer » [12] (figure 2).

Selon la théorie des affinités électives constantes, lorsqu'on mélange des solutions de chlorure de calcium et de

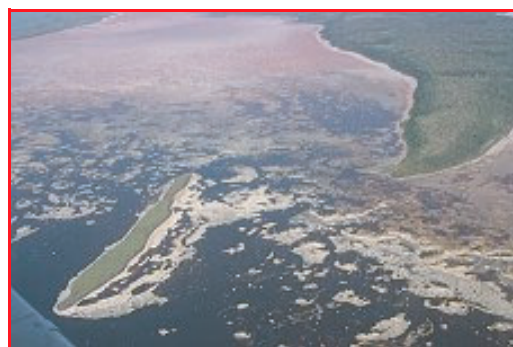


Figure 2 - Lac Magadi (Kenya), contenant du natron.

carbonate de sodium, on devrait obtenir un précipité de carbonate de calcium et le chlorure de sodium en solution ; en effet, le carbonate a plus d'affinité avec le calcium et le chlorure avec le sodium. Mais dans les lacs d'Égypte, c'est la réaction inverse qui se produit. Les conditions opératoires sont en fait particulières : les deux réactifs, le chlorure de sodium et le carbonate de calcium, sont abondants ; les deux produits formés, le chlorure de calcium et le carbonate de sodium, s'éliminent, le premier au travers du sol, l'autre sur les rives du lac ; enfin, la température est plus élevée qu'au laboratoire. Berthollet en conclut que la direction d'une réaction n'est pas absolue, c'est-à-dire déterminée par les seules attractions électives des substances en présence : « *L'action chimique des différentes substances s'exerce non seulement en raison de leur affinité, mais encore en raison de leur quantité : une conséquence immédiate, c'est que l'action chimique diminue à mesure que la saturation s'opère* ». Reprenant le champ empirique des réactions entre acides, bases et sels, il montre alors expérimentalement que plusieurs réactions peuvent être inversées par rapport à une prévision dans le cadre de la théorie des attractions électives et que le sens de la réaction dépend des conditions opératoires : quantités des substances et température.

Selon Bensaude-Vincent et Stengers [13, p. 96], le changement de conception et de représentation concernant l'action chimique qu'effectue Berthollet constitue un changement de paradigme au sens du terme utilisé par Kuhn. Berthollet transforme en règles les contradictions et les exceptions de la théorie des affinités électives.

L'équilibre chimique comme équilibre de forces par analogie mécanique

Notons que l'équilibre chimique de Berthollet est, comme l'indique le titre de son ouvrage *Essai de statique chimique*, un équilibre statique. Alors que Lavoisier considérerait la combinaison chimique comme le résultat d'un équilibre entre la force attractive des affinités et la force répulsive du calorique, pour Berthollet une combinaison se forme quand il y a un équilibre entre toutes les forces antagonistes susceptibles d'agir dans le milieu réactionnel : « *La loi générale à laquelle est assujettie l'action chimique que les substances exercent en raison de l'énergie de leur affinité et de leur quantité n'est pas seulement modifiée dans les effets qui en dépendent par la force de cohésion ; elle l'est encore par l'action expansive du calorique ou de la cause de la chaleur, ce qui est le principe de l'expansibilité* ». Berthollet considère que la force chimique est proportionnelle à la « **masse chimique** » définie comme étant le produit de l'affinité propre de la substance par la quantité de substance en présence.

On peut admettre que le terme « masse » est susceptible d'induire en erreur, mais cette notion de masse chimique introduit une ouverture des prévisions : si deux substances peuvent se combiner avec une troisième pour laquelle elles n'ont pas la même affinité, une quantité relativement grande de la substance disposant d'une faible affinité peut exercer une force d'attraction égale ou même plus grande que la force exercée par la petite quantité de l'autre substance disposant pourtant d'une plus grande affinité. La théorie de Berthollet permet de distinguer l'affinité propre d'une substance et son action attractive.

Réactions complètes comme cas particulier de réactions incomplètes

Nous avons vu que, selon la théorie des affinités électives, tout phénomène chimique se produit complètement dans un sens imposé par la nature des corps en présence. D'après Ostwald [14], cette théorie s'inscrivait dans les préoccupations de l'époque : « *Cela tenait à la prédominance des besoins techniques, car on cherchait toujours à trouver des procédés donnant les produits sous la forme la plus homogène et la plus pure. On ne connaissait guère que des procédés pratiquement parfaits, et l'attention n'avait pas été attirée sur la présence normale des réactions incomplètes* ». Pour Berthollet, au contraire, un processus complet n'existe que dans des circonstances spécifiques. Lorsqu'on mélange deux substances, l'action incomplète produit un système en équilibre. Par exemple, quand on mélange un acide A avec un sel BC, la base C se partage entre les deux acides A et B ; les proportions dans lesquelles se fait le partage dépendent des affinités relatives et des quantités des acides, c'est-à-dire selon leurs « masses chimiques ». Mais cette propriété générale des réactions chimiques peut être modulée par de nombreux facteurs (insolubilité, volatilité, action des dissolvants, pression, température, temps et autres facteurs inconnus) susceptibles de modifier une des forces d'attraction en présence ; le résultat de la réaction est alors différent. Si l'un des corps possibles est solide ou gazeux, il quitte le milieu réactionnel et la réaction devient complète ; la force de cohésion du produit insoluble ou la force d'élasticité du produit volatil interviennent comme forces chimiques pour détruire l'équilibre des forces en présence et déterminer le résultat final. Les réactions complètes deviennent des exceptions. Notons que quand Berthollet parle de réactions incomplètes, ce n'est pas dans le sens actuel de réactions limitées et renversables, mais en considérant un principe de partage qui définit l'état final d'une réaction comme un système en équilibre de toutes les substances possibles.

Les idées développées par Berthollet, en rupture avec la chimie de son temps, posent les bases pour l'expression d'une des lois les plus importantes de la physico-chimie, la loi d'action de masse qui sera établie soixante ans plus tard.

La discussion des idées de Berthollet : réactions complètes ou incomplètes ?

Le débat – controverse sur les proportions définies

C'est dans cette conception de l'action chimique et de la formation de la combinaison chimique que Berthollet énonce sa loi des proportions continues. Sans nier que dans certains cas (saturation, insolubilité) il se produit un corps à composition constante, Berthollet considère qu'en général les réactifs peuvent se combiner en proportions variables et que la composition élémentaire des produits obtenus est aussi variable suivant les conditions de la réaction. Berthollet pensait que dans la combinaison chimique les lois étaient les mêmes que dans l'action chimique qui produit la dissolution, c'est-à-dire qu'il y a influence des conditions sur la composition du produit obtenu. Il met donc en cause la notion même d'identité des corps chimiques et refuse ainsi la loi des proportions définies résultant des travaux de Proust sur les minerais métalliques : les substances pures ont une composition élémentaire constante [15]. La loi des

proportions définies, bien que refusée par Berthollet, allait cependant l'emporter et être adoptée par les chimistes en trouvant son interprétation par la théorie atomique de Dalton. La loi des proportions définies est alors le critère qui permet de distinguer la combinaison chimique du mélange physique.

C'est seulement beaucoup plus tard, en 1914, que les chimistes vont appeler « berthollides » les alliages et composés non-stœchiométriques, pour les distinguer des « daltonides », composés chimiques « normaux » [13, p. 100].

Acceptation, opposition et oubli des idées sur l'équilibre chimique

Certaines idées de Berthollet sont adoptées : les règles de l'insolubilité et de la volatilité qui donnent la spécificité des réactions complètes sont confirmées et appliquées à la chimie analytique. Les autres vont être oubliées avant de susciter quelques discussions dans les décennies suivantes. Bensaude-Vincent et Stengers [13, p. 101] notent que certains historiens expliquent cet oubli par le fait que la chimie n'était pas encore mûre. Une autre raison, évoquée par Dumas [16], est que la langue du livre *Essai de statique chimique* de Berthollet était assez obscure. Ostwald [14, p. 211] donne encore d'autres raisons : l'opposition de Berthollet à la loi des proportions définies, le caractère restrictif du champ empirique sur lequel il avait bâti sa conception, et surtout l'intérêt des chimistes contemporains de Berthollet pour d'autres sujets de la chimie tels que les nouvelles théories chimiques (théorie atomique, électrochimie) ou le développement de la chimie organique. Presque personne n'avait intérêt à faire des recherches systématiques et à étudier les questions que posaient les réactions incomplètes qui ne donnaient pas de produits purs. Cette indifférence générale se maintiendra jusqu'à la seconde moitié du XIX^e siècle, moment où le problème du rendement d'une réaction est reposé par la chimie de synthèse.

Au cours de cette première moitié du siècle, quelques chimistes ont cependant travaillé sur les idées avancées par Berthollet. Pfaff, en 1810, montre que la réaction entre l'acide sulfurique et un sel insoluble, le tartrate de calcium, est complète puisqu'il a trouvé que tout le calcium se transforme en sulfate de calcium. La loi des proportions définies étant acceptée à la suite de son interprétation par la théorie atomique de Dalton, certains chimistes, comme Davy et Thomas Thomson, critiquent et s'opposent à la théorie générale de l'action chimique de Berthollet, principalement parce qu'elle énonce une loi de proportions variables. Pour éviter d'aborder le grand problème de la non-conformité à la loi des proportions définies, d'autres chimistes traitent les conceptions de Berthollet indépendamment les unes des autres. Phillips en 1817, qui étudie les conditions causant la réversibilité de la réaction du sulfate de barium et du carbonate de potassium [17], trouve que le résultat final de la réaction est un mélange de quatre combinaisons possibles. Il obtient ce même résultat en partant du sulfate de potassium et du carbonate de barium, ce qui confirme le principe du partage, mais l'effet de l'action des masses n'est pas pris en compte. Cette idée fondamentale de Berthollet est cependant reprise lorsque les chimistes étudient des réactions qu'elle permet d'expliquer. Par exemple, Gay-Lussac, élève de Berthollet, découvre que la vapeur d'eau oxyde le fer à la même température que le dihydrogène

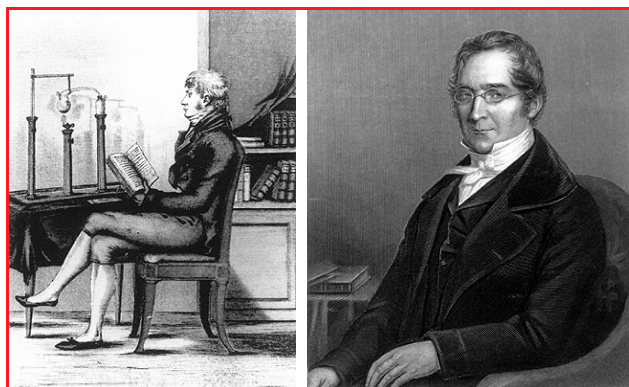


Figure 3 - A gauche : Berzelius (1779-1848) ; à droite : Gay-Lussac (1778-1850).

réduit l'oxyde de fer en fer. Il explique cette inversion de sens de la réaction par la différence entre les quantités de substances mises en présence dans les deux situations [18]. Berzelius [19] considère, comme Berthollet, que lorsqu'on mélange un acide et un sel, la base du sel se partage entre les deux acides et que dans le cas où on mélange deux sels, il y a une réaction partielle qui produit les quatre combinaisons possibles. Mais il affirme en revanche que les sels qui se forment sont des sels neutres contenant l'acide et la base en proportions définies. Cette interprétation, adoptée par certains chimistes, réconcilie les conceptions de Berthollet avec la loi des proportions définies et la théorie atomique.

Confirmation expérimentale et discussion

Cette interprétation demande cependant confirmation expérimentale. En 1825, Soubeiran fait une analyse pour déterminer quelles sont les substances du mélange résultant de la réaction d'un acide (acide sulfurique) avec un sel (chlorure de sodium) [20]. Il effectue une séparation à l'alcool et recueille le sulfate de sodium, insoluble dans l'alcool, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique et le chlorure de sodium restant en solution. A partir de la masse de précipité, il calcule les masses des quatre substances et confirme l'hypothèse de Berzelius, à savoir qu'il y a un partage de la base entre les acides pour former deux sels neutres et deux acides et que les proportions des substances dans le mélange sont en fonction des proportions initiales d'acide sulfurique et de chlorure de sodium. Mais la technique utilisée laissait des doutes : il n'y avait pas de preuve que cet équilibre préexistait à l'addition de l'alcool. N'importe quelle technique d'analyse perturbant le système, les avis des chimistes sont partagés.

Dans les années 1830, la réaction entre l'acide sulfurique et le borate de potassium va conduire à des divergences d'opinions. Pour Gay-Lussac [21], qui est le premier à l'avoir étudiée, la base devait, conformément aux idées de Berthollet, se partager entre les deux acides et conduire à un mélange contenant les quatre sels (sulfate de potassium, borate de potassium, acide sulfurique, acide borique), avec toutefois un partage en deux parts « tellement inégales que celle de l'acide sulfurique est incomparablement plus grande que celle de l'acide borique ». Pour Thenard [22], au contraire, compte tenu de la grande affinité de l'acide sulfurique pour les bases, la décomposition devait être totale et conduire uniquement au sulfate de potassium et à l'acide

borique. Point de vue qu'il généralise en disant que « *si deux acides sont en présence d'une même base, et qu'ils aient une grande différence dans leur énergie, la base se combinera **tout entière** avec le plus fort, quoique tout reste dissous* ». Dumas, qui considère comme importantes les idées de Berthollet, en ajoutant à la réaction ci-dessus d'autres situations expérimentales impliquant des acides forts et des acides faibles [16, p. 328], semble concilier les deux points de vue en disant : « *Le partage... s'effectue de telle sorte que l'acide énergétique s'empare de la presque totalité de la base, et qu'il n'en laisse qu'une quantité inappréciable à l'acide faible* ». En ce qui concerne l'action de deux sels dissous qui, mis en présence, ne peuvent donner que des produits solubles, Dumas, en accord avec Thenard, propose d'ajouter aux lois de Berthollet la proposition : « *Dans une dissolution, tout demeurant dissous, les affinités fortes se satisfont (sans partage), laissant les affinités faibles s'arranger entre elles* ».

Alors, réactions équilibrées ou réactions complètes ? Ni Thenard, ni Dumas ne tranchent la question. Tout en admettant les idées de Berthollet, que Thenard synthétise ainsi : « *Dans un mélange quelconque toutes les combinaisons possibles se produisent d'abord ; ce qui fait naître un équilibre stable quand tout est soluble ou fixe, et un équilibre instable, qui entraîne peu à peu une décomposition complète, quand l'un des produits formés est insoluble ou volatil* », ils ajoutent leur proposition sur les affinités fortes. Comme le souligne Bachelard [23], « *La pensée du chimiste nous paraît en effet osciller entre le pluralisme d'une part et la réduction de la pluralité d'autre part* ». En effet, la conception d'un système cohérent qui coordonnerait le savoir empirique et l'élaboration théorique pose des problèmes. L'impasse est due aux difficultés à résoudre le problème expérimental de détermination des substances présentes dans la solution après réaction. Les chimistes restent alors divisés dans leurs élaborations théoriques selon qu'ils considèrent les faits expérimentaux comme des exemples ou comme des exceptions du cas général. De plus, le champ empirique étudié, celui des acides, bases et sels, est restrictif. Toutefois, au milieu du XIX^e siècle, Malaguti (1852-1853), Rose (1855) et Marguerite (1854), qui étudient les réactions des sels ordinaires en solution, et Gladstone (1855) qui s'intéresse aux sels dont les solutions sont colorées (sels de thiocyanate), obtiennent une vérification expérimentale des conceptions relatives à l'influence de la quantité de substance sur la réaction chimique et à la présence en fin de réaction de toutes les combinaisons possibles en équilibre, autrement dit le caractère partiel de la réaction.

On peut signaler, avec Stengers [24], que les chimistes de cette époque donnent une interprétation de l'équilibre chimique selon Berthollet qui respecte la loi des proportions définies. En effet, ils considèrent que toute réaction produit des corps correspondant à la loi des proportions définies, mais que toute réaction, qu'elle soit complète ou non, a un résultat qui est fonction des conditions de réaction.

Nouveau contexte - nouveaux regards

Les idées généralisatrices de Berthollet seront reprises plus tard, dans un autre contexte, celui de l'amélioration des rendements de réactions et de nouvelles découvertes. Pour qu'il y ait changement dans la pensée, il ne suffit pas que surgisse une synthèse intuitive, mais il faut « *qu'elle soit entendue, reçue, acceptée, intégrée de façon à modifier le paysage intellectuel* » [25].

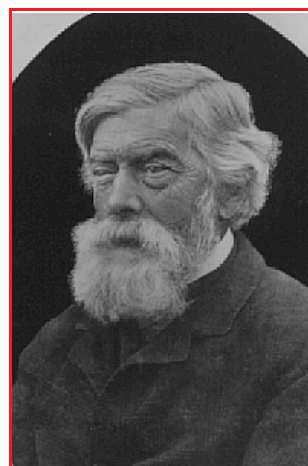


Figure 4 - Williamson (1824-1904).

C'est l'intérêt porté aux réactions de synthèse des composés organiques, réactions lentes et souvent limitées, qui va attirer à nouveau l'intérêt des chimistes sur la notion d'équilibre chimique. Ils étudient alors la possibilité de jouer sur les concentrations, sur les conditions physiques de la réaction pour influencer la composition du mélange résultant et modifier la proportion des produits de réaction, autrement dit déplacer l'équilibre pour améliorer les rendements. Un autre domaine d'investigation sera exploré par Sainte-Claire Deville, celui des réactions de dissociation.

Équilibre chimique - Aspect dynamique

Dans les années 1851-1854, Williamson (figure 4), lors d'études sur la réaction d'« éthérification » de l'alcool par l'acide sulfurique [26], introduit l'aspect dynamique de la transformation chimique. Williamson, contrairement à Berthollet, se place au niveau microscopique. Il n'accepte pas la théorie atomique avec des atomes et des molécules statiques, ce qui était la conception courante de son époque, et il considère les atomes et les molécules en mouvement : « *La dynamique de la chimie commencera par le rejet de cette supposition (que les atomes sont dans un état de repos) et étudiera l'intensité et la nature du mouvement que possèdent les atomes, et réduira à ce seul fait les différents phénomènes de transformation, qui sont actuellement attribués à des forces occultes* ». Pour expliquer la coexistence, lors d'une réaction de double décomposition entre deux sels, des quatre substances chimiques dans le mélange, il émet l'idée qu'il y a deux réactions qui ont lieu en sens inverse en même temps : « *... la quantité des produits de cet échange reste constante, parce qu'une double décomposition similaire, et égale en nombre absolu d'atomes par unité de temps, se produit constamment entre les produits pour redonner les composés initiaux* ». Williamson conçoit le mécanisme d'« éthérification » comme un processus où s'échangent continuellement des atomes ou des radicaux, identiques ou différents, et ce d'autant plus facilement que les atomes ou radicaux sont les plus semblables. Il s'agit d'une innovation essentielle qui influencera plus tard des physiciens et des chimistes comme Clausius, Van't Hoff, Arrhenius et Kekulé. Cette **réversibilité de l'acte chimique**, conduisant à la limitation des réactions, sera également prise en

considération par Malaguti [27] pour interpréter l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles. Après avoir déterminé la « quantité atomique » des deux sels qui se décomposent (le **coefficient de décomposition**) de diverses séries de couples salins, il conclut : « On peut donc admettre que dans l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles, il arrive un moment où il y a égalité entre les quantités atomiques des sels qui se décomposent et les quantités atomiques des sels qui se forment, et que c'est cette pondération et non la cohésion qui paraît arrêter l'action ».

Le rôle du temps

Dans une époque plus ancienne, un changement rapide signifiait un changement facile. Le rôle du temps était lié à celui de l'affinité. Par exemple, Wenzel, en 1777, avait cherché une évaluation des forces chimiques en attribuant une affinité plus grande à la substance qui produit plus rapidement une réaction chimique. Mais le champ empirique de la chimie inorganique se prêtait mal à une étude quantitative de l'influence de ce facteur. Par contre, le caractère lent des réactions entre substances organiques, qui seront beaucoup étudiées vers le milieu du XIX^e siècle, va rendre possible l'étude du rôle du temps, d'autant plus que le caractère limité de ces réactions permet la détermination des quantités de substances présentes en fin de réaction. C'est en 1850 que Wilhelmy [28], qui faisait des recherches sur l'hydrolyse du sucre de canne avec les acides, donna une expression générale de la vitesse de réaction. Sans toucher aux corps mis en jeu mais en observant le pouvoir rotatoire d'une solution additionnée d'acide, il découvre que la vitesse de la réaction est proportionnelle à la concentration du sucre non encore transformé. Il formule sa conclusion par une relation mathématique telle que dZ/dt est proportionnelle à Z , Z étant le taux en sucre de la solution au temps t . Mais son travail est resté méconnu.

Ce sont les travaux de Berthelot (figure 5) et Péan de Saint-Gilles [29], en 1862-63, qui vont attirer l'attention des chimistes sur la vitesse de la réaction. Ils étudient, eux aussi, la réaction d'« éthérification » entre un alcool et un acide organique qui donne un ester et de l'eau. Cette réaction est lente et s'arrête avant que la totalité des réactifs employés

soit combinée en produits. Le même phénomène est observé pour la réaction entre l'ester et l'eau, c'est-à-dire dans le sens inverse, avec les mêmes résultats. Pour expliquer l'existence de cette limite, ils envisagent que l'eau, qui se forme par la réaction de l'acide sur l'alcool, exerce sur l'ester produit une action décomposante qui régénère l'alcool et l'acide. Pour Berthelot, la limite atteinte est un état d'équilibre résultant d'un antagonisme, d'une compétition entre deux réactions. C'est un état de stabilité où les proportions des quatre corps présents sont définies et où on n'observe plus de changement. La limite est indépendante de la température et de la pression, elle peut être atteinte après un temps plus ou moins long selon la température et elle est influencée par les quantités initiales d'acide et d'alcool : on peut obtenir un meilleur rendement par excès de l'une ou l'autre des substances initiales. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont de plus montré que la réaction peut être rendue totale lorsque que l'eau est éliminée du milieu réactionnel. Une loi, énoncée sous forme mathématique, lie la vitesse de la réaction aux quantités de substances présentes. Elle fait intervenir une constante K dépendant de la température et de la nature des substances liquides ; elle exprime que la vitesse est proportionnelle au produit des deux concentrations, celle de l'alcool et celle de l'acide. Cette loi peut être considérée comme une approche vers la loi d'action de masse énoncée quelques années plus tard par Guldberg et Waage.

Notons que Berthelot et Péan de Saint-Gilles, ignorant les travaux de Wilhelmy, ne parlent pas de vitesse de réaction mais « d'évolution » ou de « marche » de la réaction. Bien qu'ils aient expliqué que la limite de la réaction d'estérification est due à la réaction inverse, ils n'ont pas réussi, comme le souligne Ostwald, à « exprimer convenablement que deux réactions opposées sont simultanément possibles, et, vraisemblablement, se produisent ensemble » [14, p. 266].

Unification des équilibres physique et chimique

Lorsque, au milieu du XIX^e siècle, la théorie mécanique de la chaleur (équivalence chaleur travail) progresse et que les hypothèses de la théorie atomique s'imposent, la théorie cinétique des gaz se développe grâce à Clausius, Maxwell et plus tard Boltzmann. En 1857, Clausius considère que, dans le cas de la vaporisation, lorsqu'un liquide est surmonté de sa vapeur, un échange continu de molécules se produit à travers la surface de contact ; au bout d'un certain temps, un état d'équilibre s'instaure. C'est un état d'équilibre dynamique où, pendant l'unité de temps, il y a en moyenne autant de molécules qui choquent la surface et se condensent qu'il y en a qui sont émises en se vaporisant.

En 1864, Sainte-Claire Deville (figure 6) expose les résultats de ses travaux sur la dissociation des corps gazeux soumis à haute température [30]. La décomposition de la vapeur d'eau, à haute température, était déjà connue : Lavoisier l'avait réalisée par le fer, Regnault, au rouge, par l'argent (1836) et Grove par le platine (1852).

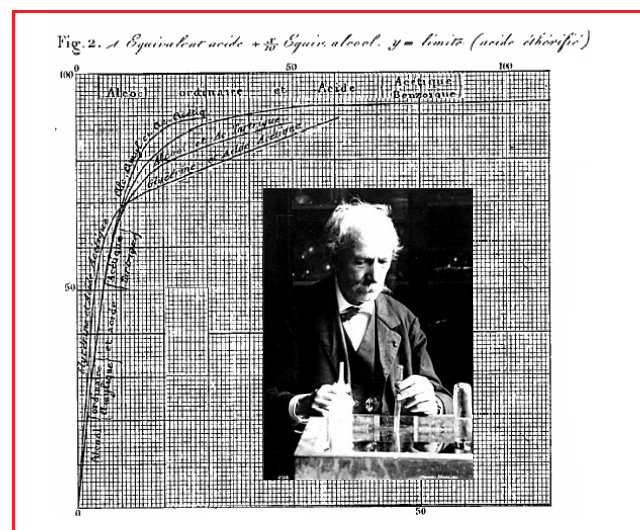


Figure 5 - Berthelot dans son laboratoire et ses courbes mettant en évidence la limite de la réaction d'estérification.

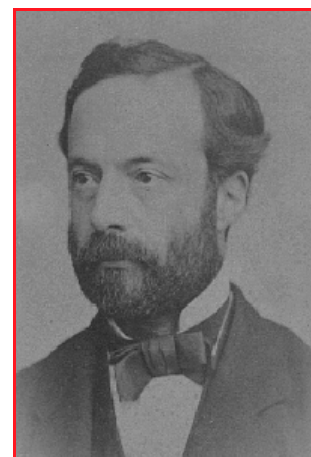


Figure 6 - Sainte-Claire Deville (1818-1881).

Les chimistes savaient que la combinaison de deux corps susceptibles de s'unir directement ne s'effectue qu'à partir d'une certaine température et que cette combinaison peut se détruire à une température plus élevée.

Sainte-Claire Deville, aidé par son assistant Debray, reprend l'expérience de Grove. L'eau se décompose à la température du platine incandescent. Mais cette température (le platine fond à moins de 1 900 °C) est bien inférieure à celle du chalumeau oxyhydrique (2 500 °C) qui utilise la réaction de combinaison du dihydrogène et du dioxygène pour former de l'eau. Si la décomposition de l'eau peut se produire à la température du platine incandescent, elle doit aussi se produire à celle de chalumeau oxyhydrique. L'eau ne se forme donc que partiellement à cette température puisqu'en même temps peut avoir lieu sa décomposition partielle. Le comportement d'autres corps, stables à la température ordinaire, comme les deux oxydes de carbone, le chlorure d'hydrogène, l'ammoniac et le dioxyde de soufre, est identique lorsqu'on les soumet à de hautes températures : toutes ces substances se décomposent partiellement à température élevée et se recombinaient par abaissement de la température. Ce que montrent ces travaux expérimentaux, c'est que la réaction est limitée et que le sens d'une réaction peut s'inverser suivant les circonstances. Il s'agit de réactions qui conduisent toujours à des états où les proportions des différents corps présents dans le milieu ne varient plus au cours du temps ; ces proportions changent si les conditions de température et de pression sont modifiées. Pour interpréter ces décompositions, Sainte-Claire Deville fait une analogie étroite entre les équilibres chimiques et les changements d'état et il rejette l'affinité et les forces chimiques de toutes sortes : « *La condensation des vapeurs et la combinaison sont des phénomènes en tout semblables quant à leurs effets caloriques ; ce sont des changements d'état caractérisés de la même manière. En réalité, on peut dire que la cause première de pareils effets est la même : elle n'a besoin de recevoir aucun nom, car elle nous échappe entièrement et ce que nous désignons par affinité et cohésion ne représente rien de réel à l'esprit en tant que force ou cause première* ».

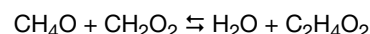
Une telle analogie entre les deux classes de phénomènes permet aux chimistes d'étendre la notion d'équilibre dynamique à la chimie. Pfaundler, inspiré par l'étude de la vaporisation par Clausius, énonce en 1867 la théorie de la dissociation des vapeurs. Horstmann (1869) travaille sur la réaction de sublimation du chlorure ammoniacal et commence à étudier l'influence de la température sur l'équilibre. D'après Médard [31], il établit expérimentalement le premier que les équilibres chimiques univariants obéissent à l'équation de Clapeyron. En 1871, Moutier, puis Peslin, intégreront le caractère réversible de ces réactions dans le cadre de la thermodynamique en appliquant la formule de Clapeyron-Clausius, régissant l'émission des vapeurs saturées, à la dissociation du carbonate de calcium. Lemoine (1872) étudiera le problème cinétique des réactions de dissociation de l'iodure d'hydrogène et du phosphore blanc.

L'hypothèse d'équilibre dynamique a réussi à grouper autour d'elle un grand nombre de faits épars et à éclairer le processus des réactions chimiques : tout équilibre chimique est un équilibre dynamique, un état de régime permanent où deux réactions, inverses l'une de l'autre, se compensent exactement. Selon Duhem [32], « *L'idée émise tout d'abord par Clausius fut si répandue que l'on n'entendit presque plus parler d'équilibre chimique mais seulement de deux réactions inverses se limitant l'une l'autre* ».

Introduction du symbolisme

Lavoisier introduit pour la première fois le signe égal dans son traité lors de la présentation de la « fermentation vineuse », en écrivant « *moût de raisin = acide carbonique + alcool* », afin d'établir un rapport d'égalité de quantité de matière entre l'état antérieur et l'état postérieur du phénomène chimique. Les équations chimiques utilisant le symbolisme de Berzelius ont été introduites autour de 1830 par Thenard puis Baudrimont, non seulement pour exprimer la conservation de la masse entre l'avant et l'après, mais également la conservation des « atomes chimiques ». Ces équations étaient lues uniquement au niveau macroscopique. Pour pénétrer plus dans l'explication du phénomène chimique et penser le « pendant », c'est à un autre niveau, celui de la dynamique moléculaire, qu'il faut se placer. Cette dynamique moléculaire introduite peut aussi être utilisée pour parler des états antérieurs et postérieurs. Ceci a été suggéré, nous l'avons vu, par Williamson.

Bien que l'aspect dynamique des phénomènes ait été pris en compte, les chimistes ont ensuite continué à utiliser le signe = dans les équations chimiques. En 1884, dans son livre *Études de dynamique chimique*, Van't Hoff, introduit la symbolisation de double flèche pour remplacer le signe =, dans la réaction entre l'acide formique et le méthanol, afin de symboliser les deux réactions qui ont lieu en deux sens opposés et simultanément [33] :



Ce symbolisme nouveau permettait de se dégager ostensiblement de la conception d'une réaction chimique irréversible, se faisant dans un seul sens privilégié, le signe égal étant associé à une lecture d'une réaction dans le sens de l'écriture.

Le symbole de deux flèches à demi-pointe a été proposé par Marshall en 1902. L'IUPAC préconise l'usage de la double flèche pour indiquer que les réactions se font dans les deux sens (à l'état hors équilibre) et les demi-pointes pour représenter que l'équilibre est atteint (à l'état d'équilibre).

Évolution des représentations quantitatives ou comment agir sur les équilibres

De l'influence des quantités à la loi d'action de masse

Guldberg et Waage commencent leurs recherches sur les équilibres chimiques afin de trouver une théorie unificatrice qui puisse rendre compte des processus chimiques. Leur projet est de déterminer les valeurs des affinités chimiques. Le champ empirique est celui des réactions athermiques, qui ne dégagent ni n'absorbent de chaleur – comme l'estérification/hydrolyse, étudiée par Berthelot et Péan de Saint-Gilles et dont ils prennent en compte les résultats – et certaines réactions de double décomposition de sels – comme celle étudiée par Rose, entre le sulfate de sodium et le carbonate de barium insoluble qui produit le carbonate de sodium et le sulfate de barium insoluble.

Loi d'action de masses comme égalité des « forces »

Guldberg et Waage ne s'appuient pas sur les échanges d'énergie dans le cadre de la thermochimie et de la

thermodynamique disponibles à leur époque, mais ils reviennent à la notion de « force chimique ». Ils considèrent qu'une réaction chimique se passe sous l'influence de la force résultante de toutes les attractions s'exerçant entre différentes particules (molécules, atomes, groupements d'atomes) en présence dans le milieu réactionnel. Par analogie avec la mécanique, la méthode la plus adaptée est alors de déterminer ces forces dans l'état d'équilibre. Prenant en compte l'aspect dynamique des réactions limitées, ils considèrent que dans l'état d'équilibre chimique la réaction initiale et la réaction inverse se contrebalancent. Deux lois sont introduites :

- La « **loi d'action de masse** » suivant laquelle « *La force de substitution, les autres conditions étant égales, est directement proportionnelle au produit des masses, chacune étant élevée à un exposant particulier* », c'est-à-dire qu'elle s'exprime sous la forme $\alpha(M^a N^b)$, où α , a et b dépendent uniquement de la nature des substances.

- Et la « **loi d'action du volume** » disant que « *Si les mêmes masses des substances réagissantes se trouvent dans des volumes différents, alors l'action de ces masses est inversement proportionnelle au volume* ». La force de substitution s'écrit alors $\alpha(M/V)^a (N/V)^b$.

Pour une réaction de type $A + B \rightleftharpoons A' + B'$, les quatre corps en présence restent en proportions fixes lorsque la limite est atteinte et, à l'équilibre, les deux forces devenant égales, on peut écrire :

$$\alpha(p-x)^a (q-x)^b = \alpha'(p'+x)^a (q'+x)^b$$

α , α' , a , b , a' et b' étant des coefficients dépendant de la nature de la substance et devant être déterminés par l'expérience, et x , la quantité des substances initiales transformée.

C'est la première approche de la loi d'action de masse, en termes d'égalité de forces à l'équilibre, qu'ils appellent « statique » dans leur mémoire publié en 1867 [34].

Bien que la force chimique telle qu'elle est définie par Guldberg et Waage ait certaines caractéristiques d'une force newtonienne, elle s'en différencie cependant : les masses actives (concentrations) sont variables puisqu'elles évoluent au cours de la réaction pour atteindre des proportions relatives déterminées lorsque l'équilibre est atteint.

Loi d'action de masses comme égalité de vitesses

Cette nouvelle conception apparaît en 1879 [35], dans une deuxième approche appelée « dynamique ». Guldberg et Waage définissent la vitesse de réaction comme la quantité d'un corps formée pendant l'unité de temps. Ils considèrent que la vitesse et l'équilibre chimique sont causés par des forces chimiques et que la vitesse est proportionnelle à la force totale de la réaction T : « $v = \varphi T$ où φ est le coefficient de vitesse ». Sans rentrer dans les détails, ils expriment ainsi une loi de variation de la vitesse de réaction plus générale que celles de Wilhelmy ou de Berthelot, et qui dépend des concentrations des corps en présence, des coefficients stœchiométriques et de facteurs empiriques dépendant de la température et de la proportion de molécules susceptible de donner lieu à une réaction ; la notion de chocs efficaces apparaît donc. A l'équilibre chimique, les vitesses résultant des deux réactions inverses s'annulent, les deux forces correspondant à des réactions opposées deviennent égales et « ... On n'aura plus autre chose à faire pour obtenir les conditions d'équilibre que d'écrire l'égalité des vitesses des deux réactions contraires ». Guldberg et Waage énoncent alors la loi d'action de masse pour décrire quantitativement

l'état d'équilibre chimique telle qu'on la connaît : pour une réaction en solution du type $A + B \rightleftharpoons C + D$, $K = C_C C_D / C_A C_B$, où C représente la concentration (si des composés gazeux interviennent, C est remplacée par la pression partielle). Ils ont supposé que leur loi s'applique aussi pour une réaction presque complète telle que la quantité (concentration) de réactifs présents soit trop petite pour être mesurée. Les réactions complètes sont alors considérées comme un cas limite des réactions partielles et traitées par la même loi.

La loi de Guldberg et Waage est une loi empirique qui sera validée par les travaux de Thomsen relatifs aux mesures calorifiques, ceux de Van't Hoff sur la pression osmotique des corps dissous, et par la théorie des solutions électrolytiques d'Arrhénius dans le cas des solutions homogènes et diluées. En 1907, Lewis remplacera dans cette loi les concentrations par les « activités » pour tenir compte des interactions entre les ions et de l'influence du solvant sur la dissociation des électrolytes, assurant ainsi une plus grande validité à la loi.

La thermodynamique et la prévision de l'évolution d'un système chimique

La réponse à cette question faisait, du XVIII^e à la première moitié du XIX^e siècle, appel au concept d'affinité. Dans les années 1870, les principes de la thermodynamique, initiés par Mayer (1842) et Joule (1843), commencent à être appliqués aux problèmes chimiques. Après l'introduction de la notion d'entropie par Clausius en 1865, et la formulation de la deuxième loi de la thermodynamique, la chimie part à la recherche d'une fonction d'état capable d'exprimer l'évolution d'un système chimique. Parallèlement au rôle que joue l'énergie potentielle en mécanique, l'équilibre correspondrait aux conditions pour lesquelles cette fonction serait minimale. C'est la thermochimie, développée par Thomsen [36] et Berthelot [37], qui va offrir un nouveau système d'interprétation de l'action chimique. La chaleur d'une réaction représente la différence d'énergie contenue dans un système chimique avant et après la réaction. Par analogie avec un système mécanique, une réaction chimique peut être définie par le travail des forces chimiques et la diminution du potentiel de ces forces. La quantité de chaleur dégagée par la réaction chimique mesurant le travail accompli par les forces chimiques, un système chimique est en état d'équilibre quand le potentiel des forces atteint sa valeur minimale : toute réaction qui conduit à cet état sans l'intervention d'une énergie étrangère est celle qui dégage le plus de chaleur. C'est le principe du travail maximum. La distinction entre les réactions exothermiques et endothermiques (termes introduits par Berthelot) se fait sur un critère nouveau : les premières sont les seules qui puissent se produire spontanément et conduire à des composés stables en dégageant de la chaleur, tandis que les secondes absorbent de la chaleur et sont donc impossibles d'elles-mêmes ; elles nécessitent un apport de travail extérieur et conduisent à des composés instables. Le critère de spontanéité d'une réaction chimique est lié au signe de la quantité de chaleur mise en jeu par cette réaction.

Mais la prévision de spontanéité d'évolution d'un système chimique sur le critère de dégagement de la chaleur va être démentie par les réactions qui se produisent d'elles-mêmes tout en absorbant de la chaleur et les réactions de dissociation à haute température (réactions endothermiques spontanées). Les caractéristiques des réactions de dissociation posent en effet un problème : le fait que deux

réactions inverses l'une de l'autre (une endothermique et l'autre exothermique) puissent avoir lieu spontanément et simultanément dans les mêmes conditions est en contradiction avec le principe du travail maximum.

Pour Horstmann, en 1873 [38], la fonction cherchée est l'entropie. Il propose une théorie des réactions qui conduisent à des équilibres en reconnaissant cependant que dans les systèmes hétérogènes, tels que celui correspondant à la dissociation du carbonate de calcium, la théorie ne permet pas d'expliquer le fait que la masse des corps solides n'ait pas d'influence sur le degré de dissociation. Mais cette fonction n'est pas facilement applicable dans le cas des réactions chimiques ; le chimiste a besoin de prévisions sous une forme plus pratique, à partir des propriétés des corps participant aux réactions, comme réactifs ou comme produits.

La difficulté d'application et l'impasse de la thermochimie sont surmontées grâce aux travaux de Gibbs en 1876 [39] et Helmholtz en 1882 [40]. Ces deux chimistes considèrent que l'énergie contenue dans un système ne peut pas être entièrement transformée en travail : une part est libérée sous forme de chaleur. Helmholtz distingue dans les échanges d'énergie se produisant dans les transformations chimiques deux formes d'énergie : l'énergie libre et l'énergie liée. Le terme « libre » est employé pour montrer qu'une partie seulement de l'énergie d'un système peut être convertie en une autre forme d'énergie. Il énonce la définition de l'énergie libre A (aujourd'hui notée F) : $A = U - TS$, où TS est l'énergie liée. Helmholtz montre que si le système est maintenu à température et volume constants, la réaction peut avoir lieu spontanément si l'énergie libre diminue. Gibbs définit une fonction jouant le même rôle à T et P constantes : $G = H - TS$, avec $H = U + PV$. Gibbs appelle H « contenu de chaleur » (c'est en 1909 qu'elle sera nommée enthalpie). Pour Gibbs, la condition pour que la réaction ait lieu spontanément est que la fonction G diminue : à l'équilibre, $dG = 0$. Les fonctions A ou G varient dans le sens opposé à celui de l'entropie qui mesure l'énergie convertible en chaleur et non en travail. Comme la plupart des réactions ont lieu à P constante, la fonction G (enthalpie libre) est la plus utile.

Influence des facteurs pour déplacer l'équilibre chimique

Nous avons déjà vu que plusieurs études ont montré qualitativement que, d'une part, la concentration des substances initiales, et d'autre part, la température et/ou la pression, influencent la composition du mélange obtenu dans le cas des équilibres chimiques. De plus, la loi de Guldberg et Waage ne dit pas comment cet équilibre chimique une fois atteint peut être modifié par des changements de conditions expérimentales, qu'il s'agisse de facteurs physiques ou chimiques.

En 1884, Duhem caractérise les réactions chimiques « réversibles » qui subissent un déplacement d'état d'équilibre en état d'équilibre, sous l'influence de facteurs extérieurs. La même année, Van't Hoff (figure 7) formule la loi de déplacement de l'équilibre par modification de la température à pression constante [33] : « *Tout équilibre chimique entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur* », loi connue actuellement sous la forme :

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$



Figure 7 - Van't Hoff (1852-1911).

L'influence des facteurs température, pression et concentration sur l'évolution des équilibres chimiques avait déjà été étudiée par Gibbs mais, comme le remarque Le Chatelier, Gibbs en avait donné une formulation mathématique complexe, sans la traduire en langage courant et compréhensible par les chimistes. En 1884, Le Chatelier formule un énoncé général et qualitatif des lois des équilibres chimiques, nommé « *principe de modération* » [41], qui définit comment un équilibre chimique réagit aux modifications des facteurs extérieurs : « *Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisent seules, amèneraient des changements de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure* ». Ce principe a eu une portée immédiate à cause des relations de Le Chatelier avec le domaine industriel ; par exemple pour la synthèse de l'ammoniac.

Conclusion

Au XVIII^e siècle, en réponse à la question de la nature de l'action qu'un corps peut exercer sur un autre, l'affinité, concept relationnel résultant de forces plus ou moins occultes et conduisant à l'idée de réaction complète se produisant toujours dans le même sens, est introduite.

Avec Berthollet, dans le cadre de la mécanique newtonienne et du champ empirique des réactions entre acides, bases et sels, une première rupture épistémologique va se produire : les réactions ne sont plus totales, elles conduisent à un état **d'équilibre statique** ou coexistent les produits et les réactifs. Mais le caractère restrictif du champ empirique étudié et la difficulté à déterminer de façon certaine la composition de l'état final vont conduire à une absence de consensus. Durant la première moitié du XIX^e siècle, la conception des phénomènes chimiques comme réactions incomplètes, dépendantes des conditions expérimentales, et dont le sens peut être renversé, sera en conflit avec la conception des phénomènes chimiques comme réactions totales.

A partir des années 1850, l'attention des chimistes va se porter sur deux nouveaux domaines expérimentaux : les

réactions de la chimie organique et les réactions de « dissociation » des composés gazeux à haute température. Le caractère limité de ces réactions va de nouveau les interroger. Sainte-Claire Deville et Berthelot utilisant la thermodynamique, science qui étudie les changements physiques mesurables accompagnant la transformation chimique [42, p. 150] en proposent une explication au niveau macroscopique : deux réactions inverses et opposées conduisent à un état final d'équilibre chimique. C'est un état de stabilité où les réactions s'arrêtent. Williamson, adoptant une vision moléculaire, donnera un **aspect dynamique** aux équilibres chimiques. L'état d'équilibre chimique n'est plus considéré comme un état de repos, mais comme un état où les deux réactions inverses et opposées se produisent simultanément : c'est un nouveau changement de paradigme.

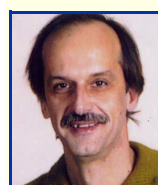
Guldberg et Waage, prenant en compte l'aspect dynamique, proposent une loi empirique en introduisant le concept de « masse active » (la concentration dans le langage d'aujourd'hui). Ils établissent que les réactions complètes (totales) sont un cas particulier des réactions limitées. Après les travaux de Van't Hoff et d'Arrhénius, cette loi va être validée et appliquée dans le cas des équilibres gazeux et des équilibres acido-basiques. Cette loi recevra ensuite une interprétation cinétique et thermodynamique. L'influence des facteurs physiques (température, pression) et chimiques (concentration), connue qualitativement et interprétée dans le cadre de la cinétique, sera aussi rationalisée dans le cadre de thermodynamique.

Références

Certaines de ces références sont accessibles en ligne. Elles seront accompagnées des indicateurs : (Gallica) pour le site de la Bibliothèque Nationale de France : <http://gallica.bnf.fr> (mode image) et (Giunta) pour le site du Collège Lemoyne, à Syracuse (États-Unis) : <http://webserver.lemoyne.edu/faculty/giunta/> (mode texte, en anglais).

- [1] Dumas M., *L'acte chimique*, éd. Du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.
- [2] Lémery N., *Cours de Chymie*. Nouvelle édition revue par M. Baron, Paris, 1757 (pour une analyse détaillée de l'ouvrage, voir Metzger H., *Les doctrines chimiques en France du début du XVII^e à la fin du XVIII^e siècle*, nouveau tirage, A. Blanchard, Paris, 1969).
- [3] Newton I., *Traité d'optique, Question XXXI*, Reproduction en fac-similé de l'édition de 1722, A. Blanchard, Paris, 1955.
- [4] Bergman T.O., *Traité des affinités chimiques ou attractions électives*, Traduction du latin sur la dernière édition de Bergman, Paris, 1788. (in Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, éd. du CTHS, Paris, 1991).
- [5] Baumé A., *Chimie expérimentale et raisonnée*, T.1, chez F. Didot le jeune, Paris, 1773 (Gallica).
- [6] Fourcroy A.F., *Éléments d'histoire naturelle et de chimie*, 5^e éd., Paris, chez Cuchet, libraire, 1793 (Gallica).
- [7] Guyton de Morveau L.B., *Sur quelques anomalies dans le jeu des affinités, et particulièrement de celles qui ont lieu à raison des changements de température et du déplacement du calorique*, Mémoires de l'Institut National des Sciences et Arts, 1798-1799, T.2, p. 460 (Gallica).
- [8] Lavoisier A.L., *Mémoire sur l'affinité du principe oxygène*, in Œuvres de Lavoisier, 1862, T.2, p. 546 (Gallica).
- [9] in *Essai sur le phlogistique et la constitution des acides*, traduit de l'anglais de M. Kirwan ; avec les notes de MM. De Morveau, Lavoisier, de Laplace, Monge, Berthollet et Fourcroy, Paris, 1788 (cité par Goupil, cf. [4]).
- [10] Berthollet C.L., *Essai de statique chimique*, Firmin Didot, Paris, 1803 (Gallica).
- [11] Berthollet C.L., *Observation sur le natron*, Mémoires sur l'Égypte, An VIII (1799-1800) (cité par Goupil, cf. [4]).
- [12] Volney (1823), cité par Fournier P., Viel C., Fournier J., *L'Act. Chim.*, nov.-déc., 1998, p. 37.
- [13] Bensaude-Vincent B., Stengers I., *Histoire de la chimie*, éd. La Découverte, 1993.
- [14] Ostwald W., *L'évolution d'une science. La chimie*, Flammarion, Paris, 1909.
- [15] Proust J.L., Recherches sur le cuivre, *Annales de chimie*, 1^{ère} série, 1799, 32, p. 26 ; Proust J.L., Sur les mines de cobalt, nickel et autres, *Journal de physique*, 1806, 63, p. 566 (Giunta).

- [16] Dumas J.B., *Leçons sur la philosophie chimique professées au Collège de France en 1836*, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1972, p. 322.
- [17] Phillips R., *The Journal of Sciences and the Arts*, 1817, 1, p. 80 (cité par Rose H., *Annalen der physik und chemie*, 1855, 94, p. 481) (Gallica).
- [18] Gay-Lussac L.J., *Observations sur l'oxydation de quelques métaux*, Reproduction de l'édition de Paris, Crochard, 1816, p. 32 (Gallica).
- [19] Berzelius J.J., *Essai sur la théorie des proportions chimiques et sur l'influence de l'électricité*, 1^{ère} édition française, Méquignon-Marvis, Paris, 1819.
- [20] Soubeiran E., cité par Holmes F.L., From elective affinities to chemical equilibria: Berthollet's law of mass action, *Chymia*, 1962, 8, p. 105.
- [21] Gay-Lussac L.J., *Annales de chimie et de physique*, 1832, 2^e série, 49, p. 353.
- [22] Thenard L.J., *Traité de chimie élémentaire, théorie et pratique*, 6^e éd., 1836, T.5, Paris, Crochard & C^{ie}, p. 505.
- [23] Bachelard G., *Le pluralisme cohérent de la chimie moderne*, 2^e éd., Vrin, Paris, 1973, p. 5.
- [24] Stengers I., L'affinité ambiguë : le rêve newtonien de la chimie du XVIII^e siècle, *Éléments d'Histoire des Sciences*, M. Serres (éd.), Bordas, Paris, 1989, p. 297.
- [25] Stengers I., Schlanger J., *Les concepts scientifiques*, Gallimard, Paris, 1991, p. 65.
- [26] Williamson A.W., Suggestions for a dynamics of chemistry derived from the theory of etherification, *Notices of the proceeding at the meeting of the members of the Royal Institution*, Londres, 1851, p. 90 ; voir aussi *Papers on Etherification and on the Constitution of Salts*, Alembic Club Reprints, Edinburgh, 1929, 16, p. 5 et p. 18.
- [27] Malaguti J., *Annales de chimie et de physique*, 1857, 3^e série, 51, p. 328 (Gallica).
- [28] Wilhelmy F., *Annalen der Physik und Chemie*, 1850, 81, p. 413 et p. 499 (Giunta).
- [29] Berthelot M., Péan de Saint-Gilles L., *Annales de chimie et de physique*, 1862, 3^e série, 65, p. 385 ; 66, p. 5 ; 1863, 68, p. 225 (Gallica).
- [30] Sainte-Claire Deville H., *Leçons sur la dissociation professées devant la Société Chimique*, 1864 (Gallica).
- [31] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la thermochimie*, Presses de l'université de Provence, 1994.
- [32] Duhem P., *La loi des phases*, Louvain-Paris, 1898.
- [33] Van't Hoff J.H., *Études de dynamique chimique*, Muller, Amsterdam, 1884 ; voir également Osmotic pressure and chemical equilibrium, *Nobel Lecture*, December 13, 1901, p. 8. (in <http://nobel.se/>).
- [34] Waage P., Guldberg C.M., *Forhandling: Videnskabs-Selskabet i Christiania*, 1864, p. 35 (Giunta) ; voir aussi Gulberg C.M., Waage P., *Études sur les affinités*, Christiania, 1867.
- [35] Guldberg C.M., Waage P., *Journal für praktische chemie*, 1879, 19, p. 69 (Gallica).
- [36] Thomsen J., *Thermochemische Untersuchungen*, Veith, Leipzig, 1882-1886. (in Kubbinga H., *L'histoire du concept de molécule*, Springer, 2001).
- [37] Berthelot M., *Essai de mécanique chimique fondée sur la chaleur*, Dunod, Paris, 1879 (Gallica).
- [38] Hortsman A., *Analen der Chemie und Pharmacie*, 1873, 170, p. 208 (in Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique*, 1902, réédition, Fayard, Paris, 1985, p. 278).
- [39] Gibbs J.W., *On the equilibrium of heterogeneous substances*, in « Transactions de l'Académie du Connecticut », 1876 ; traduction française : Le Chatellier H., *Équilibres des systèmes chimiques*, Gauthier-Villars, Paris, 1899.
- [40] Helmholtz H., *Wissenschaftliche Abhandlungen*, J.A. Barth, Berlin, 1882, (in Kubbinga, cf. [36]).
- [41] Le Chatellier H., *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, 1884, 99, p. 786 (Gallica).
- [42] Duhem P., *Le mixte et la combinaison chimique. Essai sur l'évolution d'une idée*, 1902, réédition Fayard, Paris, 1985.



K. Ganaras

Kostas Ganaras

est docteur chercheur associé au LIREST de l'ENS Cachan*.



A. Dumon

Alain Dumon

est professeur de chimie à l'IUFM d'Aquitaine**.

* Laboratoire interuniversitaire de recherches en éducation scientifique et technologique (LIREST), ENS Cachan, Bât. Cournot, 61 av. du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.

E-mail : ganaras@u444.jussieu.fr
 ** IUFM d'Aquitaine, Antenne de Pau, 44 bd du Recteur J. Sarrailh, 64000 Pau.
 E-mail : alain.dumon@aquitaine.iufm.fr