HISTOIRE DE LA CHIMIE

Gestation du concept de réaction chimique

entre les affinités électives et l'attraction universelle

Maurice Pasdeloup* maître de conférences

Clov. : ... Tu m'as posé ces questions des millions de fois. Hamm. : J'aime les vieilles questions. (Avec élan) Ah les vieilles questions, les vieilles réponses, il n'y a que ça!

Samuel Beckett Fin de partie, Les Éditions de Minuit, 1957

e XVIIIe siècle est le siècle de la chimie, celui au cours duquel, de Stahl à Lavoisier, se sont accumulés les résultats et déroulés les affrontements qui ont permis de construire des bases solides pour cette science devenue autonome.

La chimie se définit comme la science de la matière et de ses transformations. Si ces deux aspects se concilient bien aujourd'hui, ils apparurent au début comme devant s'exclure mutuellement.

Les transformations qu'étudie la chimie, à savoir les réactions chimiques, sont radicalement différentes de celles qui s'observent le plus couramment dans la nature. Leur caractère singulier vient de ce qu'elles sont limitées dans le temps, souvent violentes et brutales, irréversibles spontanément. Elles manifestent des capa-

Laboratoire d'étude des méthodes

omme la science ransformations. concilient bien urent au début sera-t-elle une science de la matière ou bien une

La mécanique des forces d'attraction de Newton s'affirmant comme triomphante, certaines tendances de la chimie cherchent à l'aligner sur une science de la matière d'obédience newtonienne. Tout se ramènerait alors à des attractions variables entre les particules constitutives, dont il suffirait de reconnaître les différents modes d'arrangement possibles. Les réactions chimiques seraient alors des processus parmi les autres interactions de la mécanique, et de même nature.

cités particulières d'interaction entre

certaines substances, irréductibles aux

lois de la dynamique des processus

continus et réversibles (tels que par

chimiques parmi les transformations

reconnues dans le monde matériel a fait

problème pendant tout le XVIIIe siècle.

Cette spécificité des réactions

exemple les changements d'état).

science des réactions?

Cette voie, qui s'est développée à la fin du siècle, s'oppose à celle qui s'est affirmée depuis son début et qui prend en compte le caractère spécifique des réactions chimiques par rapport à l'ensemble des transformations de la matière. L'orientation initiale fut en effet donnée, en 1718, par la première version des tables d'affinités établies par Geoffroy. Remaniées et améliorées par la suite, en particulier par le chimiste suédois Bergman, il ne faut pas se méprendre sur l'intitulé que ce dernier leur a donné (affinités chimiques ou attractions électives). Bien que leur auteur se déclare acquis à la théorie de la gravitation universelle, ces attractions électives ne sont pas celles que décrivent les fonctions continues de Newton ou de Laplace. Elles traduisent au contraire la nécessité de traiter chaque réaction chimique comme un état discret, reproductible mais spécifique. La chimie serait alors une science des réactions, plutôt qu'une science de la matière.

Remarquons, dans cet ordre d'idées, que nous savons aujourd'hui que les propriétés chimiques (et la plupart des propriétés physiques) des substances viennent de la distribution des électrons à l'intérieur des atomes et des molécules. Or, dans les atomes des éléments de l'écorce terrestre, c'est en moyenne

modernes d'enseignement (LEMME), Université Paul-Sabatier, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse Cedex. Tél.: 61.55.68.87. Fax: 61.55.83.19. Cette voie, qui s'est développée à la

** Nous remercions l'École Nationale Supérieure de Chimie de Toulouse pour son aimable autorisation de reproduction de son article publiés dans sa revue Fréquence Chimie, **1994**, 2, p. 18-25.

Affinités électives

Appelation popularisée par l'essai de Goethe sur les *Affinités électives* (1809). 99,97 % de la matière qui se trouve concentrée dans les noyaux. C'est donc avec une minorité agissante de seulement 0,03 % de la matière qui entraîne le reste que se réalisent les transformations de la chimie!

La chimie sera-t-elle une branche de la physique newtonienne ou une science autonome non newtonienne? Telle est donc la question décisive qui se pose vers les années 1800.

Le phlogistique, les affinités et les nombres proportionnels

La doctrine des affinités, concept clé qui spécifie la chimie et dont l'idée remonterait à Albert le Grand, s'est développée parallèlement à celle du phlogistique. C'est en effet Stahl, le père du phlogistique, qui prend en compte le fait que de nombreux corps se combinent alors que rien ne semble les y prédisposer. En particulier, ils échappent au fameux principe de similitude (le semblable va vers le semblable... depuis Empédocle, 450 avant J.C.) auquel on se réfère encore volontiers à cette époque. C'est donc que lorsque deux corps réagissent chimiquement, ils échangent quelque chose de matériel qui est de l'ordre de ce qu'on appellera, à la suite de Stahl, l'élément-principe phlogistique qui se dégage lors des réactions de combustion ou de calcination des métaux. Car on admet très tôt que le phlogistique peut simplement s'échanger au cours de certaines réactions chimiques, sans se dégager.

Très tôt également on remarque les réactions de déplacement des acides ou des métaux dans leurs sels, et de double décomposition réciproque des sels en solution. L'idée s'affirme que certains éléments tendent systématiquement à s'apparier, jusqu'à se séparer d'un partenaire qui les attire moins dans une autre combinaison. Le concept d'affinité naît du souci des premiers chimistes de déchiffrer les règles de ce jeu des amours et des haines moléculaires (invoquées aussi par Empédocle...) qui leur paraissent stables, précises et compréhensibles.

Les tables d'affinités qui furent élaborées au cours du XVIIIe siècle sont qualitatives, mais suffisamment

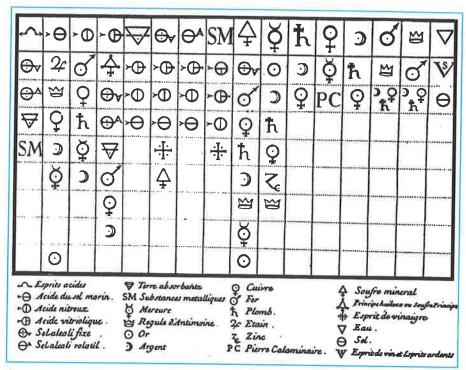


Figure 1 - Table d'affinités de Geoffroy (Mémoires de l'Académie royale des sciences, 1718, p. 212).

explicites pour pouvoir être utilisées à la manière de nos actuelles échelles d'électronégativité par exemple. La table des différents rapports observés entre différentes substances de Geoffroy (figure 1) se présente sous forme d'un tableau à 16 colonnes dans lesquelles les corps figurés par leurs symboles alchimiques sont rangés par ordre décroissant de leur affinité pour celui qui est en tête de chaque colonne.

Le succès de ces tables culmine avec celles qui furent établies par Bergman en 1775, et qu'il tira de la comparaison de nombreuses réactions effectuées par voie sèche (entre solides ou corps fondus) et par voie humide (en solution) et de résultats d'analyses quantitatives sur 59 substances représentant un potentiel de 30 000 expériences distinctes. Macquer introduisit les tables de Bergman dans l'édition de 1778 de son *Dictionnaire de chimie*, et Guiton de Morveau traduisit ses *Opuscules chymiques et physiques* en 1780.

Il y eut en outre, au cours de ce même XVIIIe siècle, plusieurs tentatives faites en vue de mesurer les affinités. Ceci dès 1700 où Homberg essaya de mesurer les quantités de base nécessaire pour neutraliser différents acides. En 1777, Wenzel essaya de déterminer les proportions de métaux dans les acides pour qu'il y ait dissolution. Enfin, Kirwan en 1781 avance l'idée que les

poids de base nécessaires pour neutraliser un poids donné de différents acides pourraient être une mesure de l'affinité de ces acides pour les bases.

C'est Richter qui structura et systématisa ces ébauches de lois pondérales. Il dressa une table des nombres des parties des différents acides nécessaires pour neutraliser 1 000 parties de base. L'attention très poussée qu'il porta à l'étude des réactions de double décomposition entre sels neutres le conduisit à poser des équivalences entre les parties acides et les parties basiques à l'intérieur d'un même sel et d'un sel à l'autre. Et, peut-être à cause de sa volonté affirmée de tout ramener à des relations mathématiques, il forgea le mot et le concept de stoechiométrie ainsi que sa fameuse loi dite des nombres proportionnels : les quantités de deux corps A et B qui se combinent à un troisième corps C sont dans un rapport simple avec les quantités de A et B qui se combinent entre elles.

Le calorique, les masses chimiques et les proportions continues

Se pose alors le problème de la place que devrait prendre la théorie des attractions universelles de Newton dans cette approche des phénomènes chimiques. Un courant pour transcrire les affinités chimiques en fonction des attractions purement newtoniennes s'était déjà dessiné avant Lavoisier, dans les positions des encyclopédistes comme d'Alembert et même d'un chimiste comme Macquer. En revanche, d'autres chimistes de l'époque défendirent la conception d'une chimie des réactions se situant en dehors des lois de l'attraction universelle. Ce fut le cas de Rouelle, auprès duquel se forma Lavoisier, et surtout de Venel, qui s'opposa à d'Alembert dans sa rédaction du chapitre chimie de l'Encyclopédie.

Lavoisier lui-même reste prudent. Dans son célèbre Traité élémentaire de Chimie publié en 1789, il élude la question des affinités au même titre que celle de l'élément chimique, en alléguant l'état d'avancement insuffisant de la chimie de son époque par rapport à l'idéal mathématique qu'il lui propose, et lui oppose...

Ce qui ne l'empêche pas de développer largement, et particulièrement dès le début de ce même Traité, sa théorie du calorique comme matière de la chaleur alors que la chimie n'est pas plus avancée dans ce domaine (le calorimètre de Lavoisier et Laplace a fourni des données mais aucune indication sur la nature de la chaleur, sinon qu'il confirme le paradoxe d'une matière de la chaleur que les deux auteurs sont bien obligés de considérer comme impondérable).

Pour quelle raison un scientifique aussi brillant et intransigeant que Lavoisier a-t-il pu se contenter de substituer au phlogistique, qu'il avait si implacablement discrédité, cette hypothèse si peu justifiée du calorique comme fluide matériel cause de la chaleur?

Apparemment, parce qu'elle prenait place dans le cadre de la théorie des attractions newtoniennes. Pour lui, les molécules des corps peuvent être considérées comme obéissant à deux forces, l'une répulsive, l'autre attractive, entre lesquelles elles sont en équilibre. Cette force répulsive qu'il faut bien faire intervenir comme antagoniste de l'attraction universelle pour expliquer les changements d'état ainsi que l'ensemble des réactions chimiques (décompositions et synthèses) n'est pas pour Lavoisier une action à distance comme l'attraction de Newton, mais résulte des efforts du calorique qui tend à écarter les molécules de tous les corps de la Nature, tout en suggérant plus loin qu'il est probable que l'écartement des molécules des corps par le calorique tient de même (que l'attraction réciproque des molécules) à une combinaison de différentes forces attractives...

Lavoisier distingue le calorique libre, qui n'est engagé dans aucune combinaison, de ce qu'il appelle le calorique combiné, qui est enchaîné dans les corps par la force d'affinité ou d'attraction, et qui constitue une partie de leur substance... N'oublions pas que, pour lui, les gaz résultent de la combinaison d'une base hypothétique avec le calorique. C'est le cas en particulier pour l'oxygène qui, lors des combustions, libère son calorique.

Lavoisier reste cependant suffisamment substantialiste pour ne pas abandonner la chimie à l'interactionnisme radical impliqué par la mécanique newtonienne et qui subvertirait nécessairement les tables d'affinités.

L'une des objections faites à l'assimilation des forces chimiques aux attractions de la mécanique et de la physique se fondait sur la conviction que les entités élémentaires qui réagissent en chimie ne sont pas des masses au sens newtonien, et qu'il fallait trouver des lois spécifiques aux interactions de la chimie.

Pour répondre à cette objection, Berthollet inventera la notion de masse chimique, et ira jusqu'au bout de l'option mécaniste et physicaliste que Lavoisier n'avait pas menée à son terme.

Berthollet définit la masse chimique comme le produit de l'affinité (qui lui paraît être une force de même nature que la gravitation) par la quantité de substance mise en jeu (sens qui perdure partiellement dans l'appellation actuelle de loi d'action de masse). Les actions chimiques dépendent de la grandeur des masses chimiques en présence, mais aussi des forces de cohésion entre les elles-mêmes molécules, suivant les conditions dans lesquelles la réaction chimique est réalisée : état physique, solubilité, concentration, température.

Ceci conduit Berthollet à deux conclusions qui sont en rupture avec la chimie de son temps comme avec la nôtre:

· les tables d'affinités sont inutiles ou illusoires, puisque le résultat d'une réaction chimique ne dépend pas de propriétés propres aux réactifs mais des conditions physiques suivant lesquelles ils sont mis en présence;

• les réactifs peuvent se combiner en proportions variables, et la composition des produits obtenus est, elle aussi, variable suivant les conditions de la réaction.

Berthollet énonça sa théorie dans son Essai de Statique chimique publié en 1803. Par ailleurs excellent chimiste, le premier rallié à la nouvelle chimie qu'avait fait triompher Lavoisier, et bénéficiant de l'estime de Napoléon, sa conception de la réaction chimique pesa lourdement sur l'évolution de la chimie au début du XIXe siècle.

C'est un autre chimiste français, Proust, élève de Rouelle comme Lavoisier, qui réfuta méthodiquement la loi des proportions continues de Berthollet au moyen de résultats d'analyses très soignées effectuées dans son laboratoire de Madrid sous le mécénat du roi d'Espagne.

Au terme d'un affrontement qui dura de 1801 à 1808, Proust réussit à faire prévaloir que deux corps simples se combinent toujours dans les mêmes proportions pour former un même composé, de composition fixe. La chimie retrouvait ainsi la règle fondamentale de la stoechiométrie qui avait été pressentie au siècle précédent.

Mais les errements de la théorie de Berthollet ont bénéficié d'une grande indulgence dans la mémoire de la communauté scientifique. En lui attrides équilibres buant l'intuition chimiques, on oublie sa négation de la stoechiométrie des réactions, et on enseigne encore sous le nom de lois de Berthollet (réaction complète en solution si l'un des produits est insoluble ou volatil) ce qui pour lui ne constituait que des exceptions à sa théorie des combinaisons en proportions variables. Et son refus de faire la distinction entre dissolution et combinaison a conduit à donner son nom aux alliages et composés non stoechiométriques, les berthollides, qu'on distingue ainsi des composés chimiques normaux qu'on nomme daltonides en mémoire du chimiste anglais Dalton, promoteur de la théorie atomique.

Les atomes, les équivalents et les proportions définies

La tendance à développer la chimie comme science de la matière avant de chercher à expliquer les réactions vient d'Angleterre avec Boyle, Newton et Dalton.

Boyle (1627-1691) concevait la matière comme entièrement corpusculaire, à la manière de la théorie atomique des anciens Grecs. Les atomes, entités ultimes insécables, étaient les mêmes pour toutes les substances, et la matière se trouvait donc transmutable. Cette option n'était pas compatible avec celle de la majorité des chimistes de son temps, qui cherchaient à reconstituer les composés connus à partir de leurs éléments considérés déjà comme non transmutables.

C'est une explication mécanique des propriétés physiques et des réactions chimiques que Boyle chercha à substituer aux vieux concepts d'amour et de haine animant les substances. Pour lui, l'affinité découlait de la mutuelle adéquation de la forme et du mouvement des particules.

Newton adopta les théories de la matière de Boyle, en y ajoutant l'attraction à distance entre les particules (qu'il n'appellera cependant pas atomes). Le génial fondateur de la mécanique classique s'intéressa beaucoup à la chimie, qu'il a pratiquée pendant toute sa carrière jusqu'à en compromettre sa santé par une intoxication au mercure. comme l'ont montré des analyses récentes faites sur une mèche de ses cheveux [1]. Si sa contribution à la chimie est loin d'avoir été aussi décisive, il n'a cependant pas été l'alchimiste crédule dépeint par certains auteurs.

Ses conceptions sont exposées dans un appendice à son ouvrage d'Optique publié en 1710. Elles visent, d'après le titre, à expliquer la nature des acides à partir d'une vision hiérarchisée de la structure de la matière suivant différents degrés de composition. Les réactions chimiques correspondent à la dissociation des agrégats d'un certain degré, jusqu'au terme ultime qui soit accessible à la chimie. Il ne se prononce pas sur la nature des forces attractives propres à la

chimie, mais invoque un esprit universel d'origine électrique.

Bien que pour Newton la lumière soit de nature matérielle et corpusculaire, la chaleur pour lui est due aux mouvements violents des particules qui se trouvent projetées, en particulier lors des réactions chimiques.

Mais ses raisonnements sont développés sous forme d'une suite d'interrogations et de doutes sur les phénomènes de la chimie, qui tranchent avec la rigueur et les certitudes des *Principia*. Newton ne parvint pas à dériver les lois de l'attraction chimique, ni même les relations numériques simples la concernant.

Bien que n'ayant pas conduit à une explication satisfaisante de la réaction chimique, ces théories ont contribué à réactualiser la question de la structure de la matière, quelque peu éclipsée en chimie par le problème de l'affinité et par la controverse phlogistique-oxygène. Elles consacrent le renouveau des conceptions corpusculaires et la renaissance du concept d'atome élaboré 500 ans avant J. C. dans une synthèse audacieuse réalisée par une école de philosophes matérialistes présocratiques.

C'est Dalton qui exhume complètement à la fois le nom et le concept d'atome : ce n'est plus simplement un être abstrait conçu à l'appui d'un raisonnement, il est pour lui un objet physique à part entière, l'unité minimale de matière, qu'il pose d'emblée comme différent d'un élément à l'autre, ce qui exclut la transmutation. La réaction chimique se traduit alors par un nouvel arrangement entre les atomes, qui ne subissent eux-mêmes aucune modification. Dalton exposa les détails et les applications de ce qu'on allait appeler ensuite en chimie la théorie atomique, dans son livre A New System of Chemical Philosophy publié en 1808.

Pour Dalton, un composé se forme par union d'un nombre entier d'atomes d'un élément avec un nombre entier d'atomes d'un autre élément, mais il pose en plus que, lorsqu'on ne connaît qu'un seul composé de ces deux éléments, il est obligatoirement binaire. De sorte que si on transcrit les symboles qu'il a introduits et qu'on a utilisés pendant un temps pour représenter les éléments dans les listes de poids atomiques et dans les composés, l'eau s'écrivait OH et

l'ammoniaque NH. Ce n'est que lorsqu'on connaît plusieurs composés de deux mêmes éléments qu'il y a combinaison en proportions multiples, mais toujours définies par des rapports simples, contrairement à Berthollet.

Dalton pose aussi que la masse de l'entité élémentaire d'un composé est égale à la somme des masses des atomes qui la constituent. Mais il appelle encore atome l'entité ainsi formée, de sorte que pour lui il n'y a que des atomes, que les corps soient simples ou composés!

Les résultats tirés de l'étude des réactions chimiques entre réactifs gazeux menée par Gay-Lussac entre 1805 et 1808, dans la ligne de la chimie des gaz brillamment engagée à la fin du XVIIIe siècle, confirmaient les proportions définies, mais sans privilégier les composés binaires. Aussi, Dalton n'accepta jamais que l'eau se forme par combinaison d'un volume d'oxygène avec deux volumes d'hydrogène. D'autre part, Berthollet affirmait que si son élève Gay-Lussac trouvait que les gaz se combinaient suivant des rapports simples pour donner des composés de composition définie, c'était simplement parce que la réaction entraîne généralement une contraction par diminution de volume du mélange!

Un pas décisif fut franchi en 1811 quand Avogadro tira la loi qui découlait des considérations de Dalton sur l'état gazeux mais que celui-ci refusait, à savoir que des volumes égaux de différents gaz contiennent, dans les mêmes conditions, le même nombre de molécules. Car pour Avogadro, il n'y a que des molécules : molécules intégrantes (pour nous les molécules tout court), et molécules élémentaires (pour les corps simples dont il postule que, dans le cas des gaz courants, ils peuvent être sous forme d'atomes doubles). Les réactions se font molécule à molécule, et il semble qu'alors tout aurait dû s'éclairer, les théories de la structure de la matière et celles de la réaction chimique se rejoignant harmonieusement.

Mais il se trouva que les hypothèses d'Avogadro, pourtant publiées en français (Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons) et formulées indépendemment par Ampère en 1814, restèrent complètement ignorées jusqu'en 1860

quand Cannizzaro les explicita brillamment au Congrès international de chimie de Karlsruhe.

D'autre part, une majorité de chimistes s'obstinèrent à refuser la validité de la théorie atomique. Ce fut le cas de J.-B. Dumas qui, ayant échoué dans sa détermination des poids atomiques, refusa catégoriquement toute pertinence à la notion d'atome en chimie. Ignorant l'hypothèse d'Avogadro et se référant seulement à Dalton, Dumas enferma la théorie atomique dans son fameux paradoxe, en déniant au niveau microscopique tout parallèle possible avec la loi des combinaisons en volume :

1 volume d'hydrogène + 1 volume de chlore = 2 volumes de HCl qui impliquerait:

1 atome d'hydrogène + 1 atome de chlore = 2 molécules de HCl

D'où les sarcasmes de Dumas fustigeant une théorie qui, après avoir posé les atomes comme insécables, les oblige à se partager pour expliquer les réactions chimiques. Dumas ignore aussi, comme la plupart des chimistes, qu'un de ses collègues a tout compris : le chimiste français Gaudin a en effet proposé, dès 1833, une interprétation parfaitement cohérente et rigoureuse des réactions de ce type, en même temps qu'une définition précise des mots atome et molécule qui permet de les distinguer clairement (figure 2).

S'enfermant dans une attitude strictement positiviste, les chimistes français suivent Dumas dans son refus de la théorie atomique qui, vers 1840, est délaissée au profit de raisonnements qui ne se basent que sur les résultats d'analyse pondérale et sur la loi des nombres proportionnels, évitant ainsi toute hypothèse sur la structure corpusculaire de la matière. Cette démarche conduit à différents systèmes d'équivalents chimiques dont on ne parvient pas à déterminer la bonne base, ce qui entraîne une confusion croissante jusque vers 1865 où les résultats d'une grande précision obtenus par Stas stabilisent enfin les données de référence.

De concurrents qu'ils furent d'abord, les équivalents chimiques devinrent progressivement synonymes des poids atomiques, ce qui permit aux antiatomistes attardés comme Berthelot de ne pas perdre la face.

Remarquons que Dumas rêve quand

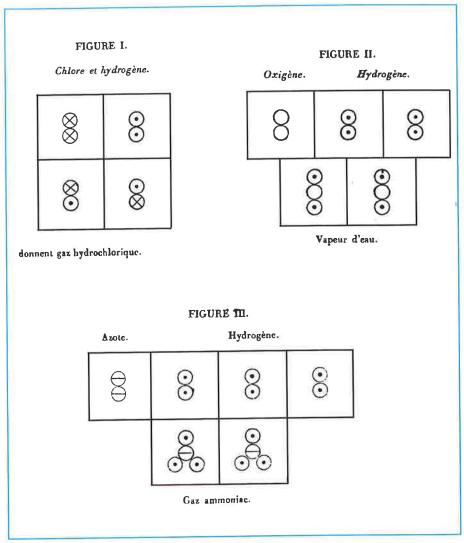


Figure 2 - Proposition d'interprétation des mots atome et molécule par un chimiste peu connu : A.M. Gaudin utilise les symboles de Dalton.

«Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raisons, que si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction.

Un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molècule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque.» (Annales de Chimie et de Physique, 1833, 52, p. 132-133).

même de reconnaître les mouvements des petits systèmes qui constituent les corps et de soumettre ces petits mouvements au calcul, comme Newton l'a fait pour les corps célestes. Alors les réactions des corps dans des circonstances données se prédiront comme l'arrivée d'une éclipse, et toutes les propriétés des diverses sortes de matière ressortiront du calcul.

Mais les phénomènes physiques qui focalisent l'attention à cette époque sont beaucoup plus du côté de l'électricité que de la gravitation. C'est ce qui conduisit Berzelius, maître à penser universel de la chimie pendant la première moitié du XIXe siècle, à élaborer et maintenir sa théorie électrochimique dite dualistique. Pour lui, l'affinité chimique, qui conduit deux corps à réagir, a pour origine des attractions électriques entre atomes chargés qui tendent à se neutraliser. Vers 1830, les raisonnements de Berzelius parviennent à englober de façon cohérente toute la chimie minérale, mais ils ne pourront pas s'appliquer à la chimie organique. On peut cependant estimer que ses conceptions trouvent certains prolongements dans la notion d'électronégativité et dans l'interprétation actuelle de certains mécanismes réactionnels.

Si malgré les aléas des affrontements entre atomistes et équivalentistes, la loi des combinaisons en proportions définies confirmée par Proust ne fut plus

remise en cause, la notion d'affinité restait mal acceptée par des chimistes qui y voyaient la survivance de principes occultes incompatibles avec l'idéal d'une science positive et rationnelle. C'est ce que manifeste un Sainte-Claire Deville, autre antiatomiste acharné. quand dans ses Leçons sur l'affinité il affirme en 1867 : «l'hypothèse de l'affinité ne nous sert donc à rien, si ce n'est à nous faire oublier notre profonde ignorance sur la cause des combinaisons chimiques; et en nous cachant cette ignorance, elle nous empêche de la percer».

L'affinité, l'énergie libre et la dynamique moléculaire

Dans la deuxième moitié du XIXe siècle, la thermodynamique, affranchie de l'impasse du calorique, s'affirme comme science typiquement non newtonienne. Et ce sont les lois tirées du deuxième principe qui permettent de prévoir et calculer les réactions chimiques au niveau macroscopique, ceci sans tomber dans le piège de l'énergétisme comme dernier avatar de l'antiatomisme.

Mais si, au XXe siècle, l'école américaine de Lewis et Randall conduit à remplacer l'affinité par la variation d'énergie libre mise en jeu lors d'une réaction, l'école rivale belge de De Donder et Prigogine l'assimile à une force chimique dérivant d'un potentiel chimique, qui détermine le sens de la réaction et qui ne s'annule que lorsque le système atteint l'équilibre chimique, son état attracteur. L'affinité accède alors au

statut privilégié de fonction d'état d'un système chimique. Pour Prigogine, cette affinité en langage moderne serait cependant dans la droite ligne des anciennes affinités que les chimistes percevaient comme radicalement différentes des forces régies par les lois dynamiques de Newton.

Mais, au niveau moléculaire, les méthodes de la chimie quantique ne permettent pas encore un suivi et une analyse capables de trancher sur la nature et l'origine de ce qu'on entend par réaction chimique. L'instant zéro en est toujours le moment où s'est produit une collision efficace (environ 1 sur 1015) entre deux molécules de réactifs et où commence le chemin réactionnel qui, passant par un stade intermédiaire appelé complexe activé, aboutit aux produits de la réaction. Ceci se réalise par des changements de structure impliquant des mouvements d'atomes ou de groupes d'atomes.

Or, ce parcours au ras des minimums des hypersurfaces de potentiel se calcule au moyen des équations du mouvement de la mécanique classique, et se trouve être du ressort de la dynamique moléculaire. Même s'il ne s'agit plus de l'attraction universelle, Newton n'a donc pas dit son dernier mot!

Conclusion

Le concept d'affinité, contemporain et frère jumeau du phlogistique, a bénéficié d'un bien meilleur sort que lui. puisqu'il aura survécu à toutes les crises et à tous les défis, jusque dans la chimie d'aujourd'hui, en la débordant même vers la biochimie et la biologie moléculaire où l'affinité d'une enzyme pour un

substrat ou d'un ligand pour un récepteur est devenue un concept clé.

Une telle permanence, une semblable vitalité et une pertinence enfin reconnue viennent sans doute de ce que l'affinité est indissociable d'une chimie se développant en tant que science des réactions. autonome et capable de maintenir le nécessaire équilibre entre approche qualitative et analyse quantitative sur lequel elle s'est toujours fondée.

Références

[1] Broad W.J., Sir Isaac Newton: Mad as a Hatter, Science, 1981, 213, p. 1341-44

Pour en savoir plus

Avogadro A., Journal de physique, 1811, 73, p. 58-76

Bensaude-Vincent B., Stengers I, Histoire de la chimie, La Découverte, Paris, 1993.

Bergman T., Opuscules chymiques et physiques, traduits par Guiton de Morveau, Dijon, 1780.

Dumas J.-B., Leçons sur la philosophie chimique, Collège de France, Paris, 1836.

Goupil M., Du flou au clair? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine, Éditions du CTHS, 1991.

Guédon J.-C., Le statut épistémologique de la réaction chimique de l'Encyclopédie à Gay-Lussac, Actes du colloque Gay-Lussac, École Polytechnique, 11-13 décembre 1978, p. 103-131.

Lavoisier A.M., Traité élémentaire de chimie, Cuchet, Paris, 1789.

Leicester H.M., The Historical Background of Chemistry, Dover, New York, 1971.

Massain R., Chimie et chimistes, Magnard, Paris, 1966.

Newton I., Traité d'Optique, Gauthier-Villars, Paris, 1955.

Prigogine I., Stengers I, La Nouvelle Alliance, NRF-Gallimard, Paris, 1979.

Sanfeld A., L'Actualité Chimique, avril-mai 1988, p.124.

Club d'Histoire de la Chimie

Président : Claude Viel, vice-président : Christian Bailleux, trésorière : Danièle Fauque, secrétaire: Monique Monnerie.

- Les objectifs du club : la sensibilisation des chimistes et des historiens à l'histoire de la chimie.
- Quatre réunions annuelles.

Adhésion par cotisations: 120 F (étudiants: 80 F), membres bienfaiteurs: 500 F et plus.

Renseignements: Monique Monnerie, Club d'Histoire de la Chimie, ESPCI, 10, rue Vauquelin, 75231 Paris Cedex 05. Tél.: (1) 40.79.44.32. Fax: (1) 40.79.44.25.