

Quel est le moteur des réactions chimiques ?

Vangelis Antzoulatos

Résumé	L'un des services que l'histoire des sciences peut rendre aux enseignants est de faciliter l'appropriation des concepts en reconstituant leur généalogie. Cela est illustré ici à partir de l'exemple de la thermodynamique chimique. Le concept d'énergie libre, par exemple, peut poser des difficultés aux étudiants en raison de son caractère abstrait, alors que c'est pourtant pour répondre à des problèmes bien concrets qu'il a été élaboré.
Mots-clés	Berthelot, thermochimie, thermodynamique, entropie, XIX^e siècle, affinité, atomisme.
Abstract	What is the driving force of chemical reactions? History of sciences can be of great help for the teacher as it facilitates the acquisition of knowledge. To illustrate this, the example of chemical thermodynamics is taken here. Concepts like free energy, for instance, present considerable difficulties of understanding for many students because of their abstract nature, although they have been elaborated to solve concrete problems.
Keywords	Berthelot, thermochemistry, thermodynamics, entropy, XIXth century, affinity, atomism.

Cet article porte sur la thermodynamique chimique et sur une approche historique de son enseignement. Des concepts tels que l'énergie libre, par exemple, posent en effet de nombreuses difficultés aux étudiants en raison de leur caractère abstrait, alors que leur élaboration a pourtant été motivée par des problèmes bien concrets. Dès lors, retracer leur généalogie ne permettrait-il pas de faciliter leur maîtrise et leur « apprentissage » ?

De l'attirance à l'attraction

Les transformations chimiques ont longtemps constitué une grande source de perplexité. L'un des grands défis posés à ceux qui les ont pensés fut l'électivité : pourquoi une substance A réagit avec une substance B, mais pas avec la substance C ? C'est pour répondre à cette question que le concept d'affinité a été créé [1]. À l'origine, il ne s'agit pas d'un concept à proprement parler, mais plutôt d'une notion anthropomorphe, proche de l'attirance amoureuse. On la trouve chez Empédocle (490-435 av. J.-C.), avec les quatre éléments unis par l'amour et séparés par la haine ; chez Hippocrate (460-370 av. J.-C.), selon qui le semblable s'unit avec le semblable ; au Moyen Âge, chez Albert le Grand (v. 1193-1280) par exemple ; et enfin au XVI^e siècle, avec les métallurgistes et les iatrochimistes. L'affinité ne permet alors que d'expliquer *a posteriori* les transformations, son rôle est de légitimer les pratiques en les intégrant dans un cadre explicatif.

À partir du XVII^e siècle, les explications se veulent plus mécanistes et rejettent l'idée d'action à distance, jugée trop mystique. Expliquer un phénomène, c'est désormais le ramener à des considérations de figures et de mouvements, c'est lui donner une représentation spatiale. Au moment où la chimie s'institutionnalise et cherche à gagner en visibilité⁽¹⁾, ce langage mécaniste est repris par ceux qui cherchent à populariser leur pratique. Nicolas Lémery (1645-1715), par exemple, veut faire de la chimie une science démonstrative et en même temps crédible en évitant toute spéculation.

Les acides sont décrits comme des corpuscules pointus, qui transpercent et brisent tout ce qui s'oppose à leur mouvement. Exit les explications fondées sur l'amour ou la sympathie, c'est maintenant le registre de la guerre qui est convoqué.

Isaac Newton (1643-1727) redéfinit le mécanisme en réhabilitant la notion d'action à distance, et en décrivant la matière comme formée de corpuscules et de vide. Plutôt que d'expliquer les phénomènes, il s'agit désormais de les prévoir en les mathématisant. Mais ce programme, qui a montré sa puissance dans le domaine de la mécanique céleste, semble achopper en chimie : quantifier les affinités entre corpuscules n'est pas chose facile... C'est pourtant un programme auquel de nombreux chimistes s'attellent au XVIII^e siècle, notamment ceux qui cherchent à construire des tables d'affinités⁽²⁾. La théorie des attractions électives, publiée en 1775 [2] par le chimiste suédois Torbern Bergman (1735-1784) est l'un des points culminants de la tentative d'assujettir la chimie à la mécanique newtonienne. Pour construire sa table des affinités, ce dernier entreprend une étude systématique de réactions de déplacement de type $AB + C = AC + B$. Selon lui en effet, les réactions chimiques sont forcément totales et univoques, et si le déplacement considéré se produit, c'est que l'affinité entre A et C est plus forte que celle qui lie A et B. En d'autres termes, l'affinité est une grandeur constante, caractéristique d'un couple de substances donné.

L'*Essai de statique chimique* [3] de Claude-Louis Berthollet (1748-1822), publié en 1801, impose un véritable changement de paradigme. Ayant constaté que de nombreuses réactions se produisent dans le sens opposé aux prédictions des tables d'affinités, Berthollet propose de corriger la théorie de Bergman : l'affinité n'est pas une constante mais dépend des masses (autrement dit des quantités) des corps en présence. Cette *action des masses* bouleverse les conceptions sur l'action chimique car celle-ci est désormais fondamentalement équilibrée, et non plus totale et univoque. En effet, lors de la réaction de déplacement $AB + C = AC + B$, la masse

des produits augmente, et par là leur capacité à s'opposer à la réaction qui les a formés. On aboutit alors à un équilibre, au sens mécanique du terme : les « forces chimiques » (les affinités) permettant de former AC sont neutralisées par celles qui permettent de former AB.

De la force chimique à l'énergie chimique

En raison de leur complexité, et surtout parce que le programme atomiste se révèle plus mobilisateur au début du XIX^e siècle, les questions posées dans *l'Essai* tardent à s'imposer aux chimistes. Le problème statique de la composition des substances et de leur représentation prend le pas sur celui de comprendre leur changement. Quelques élèves de Berthollet à la Société d'Arcueil continuent cependant à s'intéresser à des questions telles que l'action des masses, et insistent au cours des années 1830 sur la nécessité d'un retour aux affinités. Pour une telle étude, un instrument s'impose progressivement : le calorimètre. N'y a-t-il pas en effet opposition entre l'action répulsive de la chaleur et la force attractive des affinités ? La chaleur libérée lors de la formation des produits pourrait ainsi constituer une mesure des affinités. Une nouvelle discipline émerge – la thermochimie – grâce aux efforts de Germain Hess (1802-1850), Pierre-Antoine Favre (1813-1880) ou encore Julius Thomsen (1826-1909). Malgré tout, il est frappant de constater qu'aucun d'eux ne cherche réellement à bâtir une théorie prédictive de l'action chimique. Thomsen a bien énoncé un principe permettant de prévoir les réactions à partir des dégagements de chaleur, mais l'a très vite délaissé pour s'intéresser à d'autres questions en lien avec la théorie structurale.

Marcellin Berthelot (1827-1907) aborde la question des affinités sous un nouvel angle, en la reliant aux problématiques de la synthèse organique. Prévoir les réactions chimiques est désormais un problème crucial pour guider le chimiste-ingénieur. À partir de 1864, Berthelot fait de la thermochimie la clé de voute d'une nouvelle théorie qu'il développe pour se démarquer d'un programme rival, de plus en plus puissant : la chimie structurale fondée sur l'atomisme. Ce n'est pas que Berthelot ne croit pas aux atomes, à ce sujet il est bien plus ouvert qu'on ne le dit⁽³⁾. Simplement, il pense que les formules synoptiques (ancêtres des formules développées) sont trop figées pour comprendre le *changement* chimique. Bref, il veut compléter cette approche statique par une chimie plus dynamique, une chimie qui accorde une place au facteur temps, aux dégagements de chaleur et aux forces à l'œuvre lors des transformations. En un mot, cette *mécanique chimique* qu'il cherche à développer est une première ébauche de ce qui deviendra la thermodynamique chimique. Critiquer la théorie atomique au XIX^e siècle a donc contribué à développer des approches fécondes...

La philosophie scientifique de Berthelot est matérialiste. Selon lui, « *Le monde est aujourd'hui sans mystère* » [4]. Exit les forces occultes telles que la force vitale ; les phénomènes chimiques sont entièrement compréhensibles en termes de mécanique moléculaire, suggère l'auteur. Lors de la formation d'un composé, il y a précipitation des molécules⁽⁴⁾ de ses composants les unes sur les autres en raison de l'action attractive des affinités. Dès lors, des « *collisions* » ont lieu, et « *de là le dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc de deux masses sensibles, par exemple d'un marteau sur une enclume* » [5]. Cette image, qui peut faire sourire, ne suggère rien d'autre qu'un fait accepté aujourd'hui : la formation d'un lien chimique produit de la chaleur. Mais

Berthelot va plus loin. De ce fait, il tire un critère de spontanéité uniquement fondé sur le concept d'énergie. Puisque le fait chimique est régi par les lois de la mécanique, une réaction est spontanée dès lors qu'un travail positif des affinités est effectué, autrement dit que l'énergie interne diminue :

$$\Delta U = -W \text{ (chimique)} < 0 \quad (1)$$

Or, pour un système à volume constant, n'effectuant pas de travail extérieur, le premier principe de la thermodynamique s'écrit :

$$\Delta U = Q \quad (2)$$

Soit d'après l'équation (1) :

$$Q < 0 \quad (3)$$

Un processus chimique spontané est donc forcément exothermique. Berthelot en déduit son principe du travail maximum, dont voici l'énoncé définitif qu'il donne en 1875 : « *Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur* » [6]. Le seul critère de spontanéité est donc la stabilité des produits formés, c'est-à-dire que l'énergie interne joue le rôle de l'énergie potentielle⁽⁵⁾. Qu'est-ce qui ne fonctionne pas dans cette manière de raisonner ? En réalité, on ne peut pas faire d'une diminution de l'énergie potentielle un critère de spontanéité, ce qui signifie que l'inégalité posée dans l'équation (1) n'est pas valide pour un système chimique. C'est ce qu'ont montré Josiah Willard Gibbs (1839-1903) et Hermann von Helmholtz (1821-1894), principaux artisans de la thermodynamique chimique. Tout comme Berthelot, ils ont cherché à déterminer la fonction mathématique pouvant jouer le rôle de l'énergie potentielle en chimie. Mais entre-temps, Rudolf Clausius (1822-1888) était passé par là. En 1865, il crée le concept d'entropie, ce qui lui permet d'énoncer en 1868 le second principe comme suit : « *L'entropie de l'Univers tend vers un maximum* » [7]. Le « moteur » des réactions chimiques n'est pas la diminution de l'énergie du système, c'est l'augmentation de l'entropie de l'Univers⁽⁶⁾. Pour calculer cette dernière, il faut considérer deux termes :

- L'entropie du milieu extérieur, ΔS_e , qui est augmentée par un dégagement de chaleur en provenance du système :

$$\Delta S_e = -\frac{Q}{T} = -\frac{\Delta U}{T} \quad (4)$$

Ce terme correspond précisément au principe du travail maximum. Si Q est négatif, l'entropie du milieu extérieur augmente.

- L'entropie du système, ΔS_{syst} , terme qu'il faut ajouter au précédent, et que Berthelot ignorera jusqu'en 1894.

La somme des deux termes doit être positive :

$$\Delta S_{\text{syst}} - \frac{\Delta U}{T} > 0 \quad (5)$$

En définissant la fonction énergie libre comme $\mathcal{F} = U - TS$, il vient que la fonction \mathcal{F} , pour une transformation à volume constant, doit nécessairement diminuer. Il est donc tout à fait possible qu'un travail négatif soit effectué, du moment qu'une réaction augmente suffisamment l'entropie du système ; c'est le cas des réactions endothermiques spontanées. L'énergie libre est appelée comme telle car elle correspond à l'énergie du système qu'il est possible de transformer en travail. Elle correspond donc à l'énergie potentielle en chimie. Mais attention : il ne s'agit que d'une analogie formelle avec les lois de la mécanique.

La thermodynamique chimique n'est donc pas la négation du système thermochimique, comme cela a souvent été

suggéré, mais plutôt une version plus sophistiquée, qui prend en compte le second principe de la thermodynamique. C'est d'ailleurs ce que vont affirmer des savants de l'époque, comme Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), qui reconnaissent l'importance de la contribution de Berthelot comme une première approche qu'il a fallu ensuite compléter.

Des petits Berthelot sur Internet...

Retracer la genèse des concepts permet de mieux identifier les obstacles épistémologiques auxquels est confronté l'étudiant qui les apprend. À ce titre, les forums sur Internet constituent une source intéressante à exploiter, car il est difficile de formuler une question sur un sujet que l'on comprend mal, et celle-ci révèle souvent les présupposés qui sont à l'origine de la difficulté. Par exemple, la question « Quel est le moteur des réactions chimiques ? » n'est-elle pas sous-tendue par une représentation mécaniste des phénomènes ? Rien d'étonnant à cela, compte tenu de l'exposé historique qui précède. L'idée de ramener l'acte chimique à des considérations de mécanique a longtemps hanté les chimistes. On voit ainsi fleurir sur ces forums des raisonnements « à la Berthelot », ainsi que des énoncés quasiment identiques au principe du travail maximum, y compris chez ceux qui répondent aux questions ! À un étudiant qui s'interroge sur la notion de réaction spontanée, l'animateur du forum répond ainsi que cela « signifie juste qu'elle n'a pas besoin d'un apport d'énergie pour se produire. » Un autre étudiant demande si on peut provoquer une réaction non spontanée et se voit répondre que cela est possible « en utilisant n'importe quelle sorte d'énergie », lumineuse, électrique et... thermique ! En 1894, dans une correspondance⁽⁷⁾ avec Berthelot, Henry Le Chatelier (1850-1936) expliquait à celui-ci que cette manière de raisonner, fondée uniquement sur le concept d'énergie, revenait à faire la même erreur que de supposer la possibilité d'un moteur à partir d'une seule source thermique. L'énergie thermique n'est pas entièrement transformable en énergie chimique, seule une portion de cette énergie l'est. Il s'agit précisément de l'énergie « libre ».

Utiliser l'histoire dans un cours de chimie à seule fin d'illustration, ou comme préambule avant d'entrer dans le vif du sujet, n'a que peu d'intérêt. Les éléments historiques peuvent être intégrés de manière bien plus efficace et plus stimulante en en faisant une source de problèmes et de questionnements. On pourrait objecter que questionner les fondements d'une théorie n'est profitable que pour les initiés. Mais les exemples précédents montrent qu'au contraire, on peut accéder à une connaissance plus intuitive de celle-ci en rappelant sa raison d'être. L'utilisation de l'histoire permet également d'humaniser des disciplines comme la thermodynamique chimique, parfois perçue comme rebutante en raison

de son caractère abstrait. Son élaboration est pourtant une véritable aventure humaine, ponctuée de doutes, de controverses, de périodes d'euphorie... Bref, tous les éléments sont réunis pour que nous puissions en faire une aventure passionnante !

Notes et références

- (1) En France, les cours de « chimie » publics et gratuits du Jardin du Roi (devenu le Jardin des Plantes) attirent un public nombreux dès la seconde moitié du XVII^e siècle.
 - (2) Il serait très réducteur de parler de « rêve newtonien » et de faire de ces constructeurs de tables des suiveurs de Newton, car tous n'adhéraient pas à sa conception.
 - (3) Jean Jacques, dans *Berthelot, autopsie d'un mythe* (Belin, 1987), a qualifié la position de Berthelot de combat d'arrière-garde dans la biographie qu'il consacre au savant. Cependant, son analyse ne repose pas sur une étude précise de l'œuvre, ni du contexte dans lequel elle s'inscrit.
 - (4) S'opposer aux représentations structurales n'empêche pas de concevoir la matière comme fondamentalement discontinue. Les débats sur l'atomisme au XIX^e siècle sont plus complexes qu'il n'y paraît, comme l'a bien souligné Alan Rocke dans *Chemical Atomism in the Nineteenth Century: From Dalton to Cannizzaro* (Ohio State University Press, 1984).
 - (5) Pour simplifier les raisonnements, nous ne considérons que des transformations à volume constant. À pression constante, l'énergie doit être remplacée par l'enthalpie.
 - (6) Cette manière de raisonner est souvent invoquée en mécanique : si je lâche une pierre, elle rejoint le point le plus bas de manière à diminuer son énergie potentielle. En réalité, le second principe se cache derrière ce fait : si la pierre atteint un état de repos au lieu de rebondir indéfiniment, c'est en vertu de phénomènes de dissipation, et au final d'une production de chaleur qui augmente l'entropie de l'Univers. Les seules équations de la mécanique newtonienne, entièrement réversibles, ne permettent pas de doter la physique d'une flèche du temps ; voir à ce sujet *La Nouvelle Alliance : Métamorphose de la Science* de I. Prigogine et I. Stengers (Folio, 1986).
 - (7) Toutes les lettres se trouvent à l'Académie des sciences (fonds Berthelot et Le Chatelier).
- [1] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Éditions du CTHS, 1991.
- [2] Bergman T.O., *Disquisitio de attractionibus electivis*, Nova acta regiae societatis scientiarum Upsalensis, 1775.
- [3] Berthollet C.-L., *Essai de statique chimique*, 2 tomes, Imprimerie Demonville et Sœurs, 1803.
- [4] Berthelot M., *Les origines de l'alchimie*, G. Steinhel (ed.), 1885, p. V. (réédité en 2015, Ed. Mimesis).
- [5] Berthelot M., Recherches de thermo-chimie, *Ann. Chim.*, 1865, 4(6), p. 292.
- [6] Berthelot M., Sur les principes généraux de la thermo-chimie, *Ann. Chim.*, 1865, 5(4), p. 6.
- [7] Clausius, R., *Théorie mécanique de la chaleur*, T. 1, trad. F. Folie, E. Lacroix, 1868, p. 420.



Vangelis Antzoulatos*

est enseignant en BTS au lycée de l'Escaut de Valenciennes, membre associé du laboratoire Savoirs, Textes, Langages, Université de Lille 1.

* Contact : vangelis.antzoulatos@gmail.com

**Lancement des adhésions SCF 2017-2018
pour les étudiants**

Rejoignez le réseau des chimistes !

Découvrir les avantages
sur www.societechimiquedefrance.fr