

La naissance des concepts de la cinétique chimique au XIX^e siècle

Résumé L'enseignement de l'évolution temporelle des systèmes chimiques au lycée passe par la formulation des lois de vitesse faisant intervenir la concentration des réactifs, l'influence de la température, l'interprétation des phénomènes cinétiques à l'échelle moléculaire en considérant les collisions efficaces entre molécules, et les phénomènes catalytiques. Cet article montre comment ces différentes notions ont évolué au cours du XIX^e siècle.

Mots-clés Histoire, cinétique, catalyse, activation.

Abstract **The birth of the concepts of chemical kinetics in the 19th century**

The study of the temporal evolution of the chemical systems in high school goes through the formulations of speed laws involving the concentration of reactants and temperature, the interpretation of kinetic phenomena to the molecular scale by considering the effective collisions between molecules, the catalytic phenomena. This paper shows how these different concepts have evolved during the 19th century.

Keywords History, kinetic, catalysis, activation.

Le temps des transformations : émergence de l'aspect cinétique

Dans une époque ancienne, un changement rapide signifiait un changement facile ; ces observations étaient liées aux changements physiques et aux transformations des substances inorganiques [1]. Pour Otto Theodor Benfey, c'est vers le milieu du XIX^e siècle que les chimistes se sont préoccupés du temps dans les phénomènes chimiques. En 1833, un physicien de la Faculté des sciences de Paris, Jean-Baptiste Biot (1774-1862), et un chimiste de l'École de pharmacie de Strasbourg ayant été formé à Paris, Jean-François Persoz (1805-1868), ont montré que l'on peut suivre la transformation du sucre en ses produits d'hydrolyse sans toucher aux corps mis en jeu, tout simplement en observant la rotation du plan de polarisation dans une solution additionnée d'acide. Le développement de la cinétique chimique débute en 1850 avec les travaux de Ludwig Ferdinand Wilhelmy (1812-1864) concernant le suivi par polarimétrie de l'hydrolyse du sucre de canne par les acides, qui propose une première loi quantitative empirique d'une vitesse de réaction [3]. Les champs empiriques étudiés sont alors les transformations de la chimie organique, principalement l'estérification, et les quelques transformations de la chimie inorganique permettant une mesure aisée de l'évolution des concentrations en fonction du temps. Cependant, d'après Wilhelm Ostwald, le rôle du temps avait déjà été lié à celui de l'affinité par Karl Friedrich Wenzel (1740-1793) en 1777 ([4], p.252-254). Celui-ci avait constaté que les acides réagissent avec des métaux plus énergiquement s'ils sont plus concentrés, ce qui se traduit aujourd'hui par une vitesse de réaction proportionnelle à leur concentration.

Le caractère lent des réactions de synthèse et des réactions entre substances organiques rend possible l'étude du rôle du temps et par conséquent l'étude de la vitesse d'une réaction. Par ailleurs, le caractère limité des réactions permet la détermination des quantités de substances présentes en fin de réaction. Ce sont les travaux en 1862-63 de Marcelin Berthelot (1827-1907), alors professeur de chimie à l'École supérieure de pharmacie, et Léon Péan de Saint-Gilles (1832-1862) qui attirent l'attention des chimistes sur la vitesse de la réaction. Ces travaux portent non seulement sur la vitesse de la

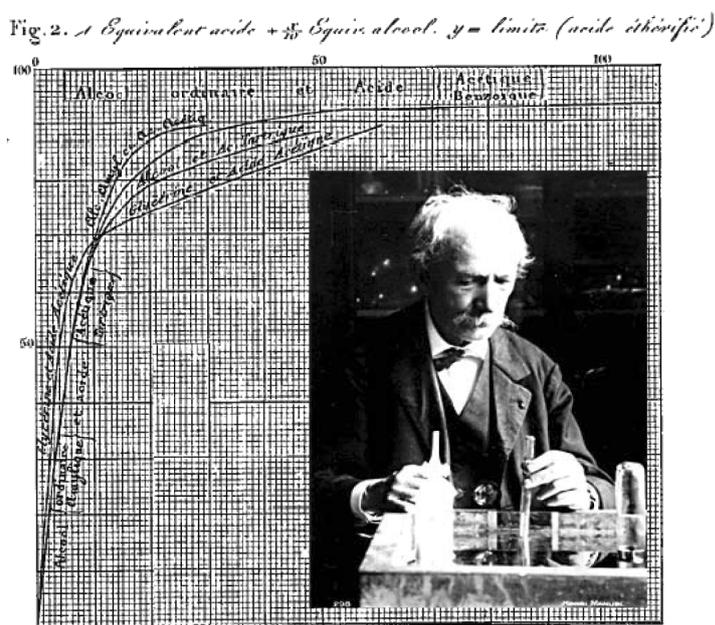


Figure 1 - Marcelin Berthelot et la mise en évidence de la limite d'estérification (extrait de [16]).

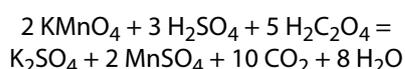
réaction mais également sur la limite de la réaction ; ainsi le problème de la vitesse de la réaction se trouve lié à celui de l'équilibre chimique. Ils étudient la réaction d'« éthérification » (aujourd'hui estérification) entre un alcool et un acide organique qui donne un ester et de l'eau. Cette réaction est très lente et s'arrête avant que la totalité des réactifs employés soit combinée en produits. Ils mettent en évidence une limite bien déterminée à la réaction (figure 1).

Par exemple, pour la réaction entre l'acide acétique et « l'alcool ordinaire », cette limite où le milieu réactionnel est constitué par la coexistence des quatre corps – alcool, acide (substances initiales), ester et eau (produits de la réaction) – est estimée à un rendement de 66,5 %. Dans les mêmes conditions expérimentales, la réaction inverse se produit aussi : il y a antagonisme, compétition entre deux réactions, ce qui conduit à l'état stationnaire. Pour Berthelot, la limite atteinte est un état d'équilibre, 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, mais peut être atteinte

après un temps plus ou moins long selon la température. La limite est influencée par les quantités initiales de l'acide et de l'alcool et on peut obtenir un meilleur rendement par excès de l'une ou de l'autre substance initiale. Berthelot et Péan de Saint-Gilles ont montré que la réaction d'« éthérification », réaction limitée, peut être rendue totale lorsque l'eau est éliminée du milieu réactionnel. Une loi, énoncée sous forme mathématique, lie la vitesse de la réaction aux quantités de substances présentes : $dy = K(1 - y/l)^2 dx$ (Berthelot, 1862).

Les lois de la cinétique

En 1865, un chimiste et un mathématicien anglais de l'Université d'Oxford, Augustus Harcourt (1834-1919) et William Esson (1839-1916), s'intéressent également à l'évolution des systèmes chimiques. Pour des raisons de commodités de réalisation expérimentale et de mesure, ils étudient la réaction entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique en milieu acide sulfurique. Ils émettent l'idée que l'équation de la réaction :



ne représente que le « résultat net » de la transformation (aujourd'hui : l'équation de réaction). En fait, le déroulement de la réaction est plus complexe et se produit en plusieurs étapes (de plus, la réaction est autocatalysée). Ils en déduisent que la vitesse d'une réaction chimique est déterminée par le mécanisme suivant lequel la réaction a lieu.

Dans un mémoire de 1867 [5], deux Norvégiens de l'Université d'Oslo, Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) et Peter Waage (1833-1900) envisagent une approche de la loi d'action de masse qu'ils nomment dynamique. Ils y expriment une loi de variation de la vitesse d'une réaction en solution du type $\alpha A + \beta B + \gamma C = \delta D + \varepsilon E$ qui s'écrit, en notation actuelle, pour la réaction directe : $v = k[A]^\alpha[B]^\beta[C]^\gamma$, où k est un facteur empirique dépendant de la température et de la proportion de molécules susceptible de donner lieu à une réaction ; les exposants sont explicitement identifiés ici aux nombres stœchiométriques de l'équation de réaction.

Jacobus Henricus van't Hoff (1852-1911), de l'Université d'Amsterdam, utilise aussi en 1877 une approche cinétique pour établir les lois de l'équilibre. Il en donne la description suivante en 1896 dans les *Leçons de chimie physique* [6] : « Dans la méthode cinétique, l'équilibre est considéré comme la conséquence de deux réactions inverses s'effectuant avec la même vitesse. Cette vitesse est mesurée par la quantité qui est transformée pendant l'unité de temps dans l'unité de volume (m.cube) ; elle est proportionnelle à la quantité du corps transformable (en moléc.-kgr.) contenue dans l'unité de volume, pourvu que la transformation soit intérieure à la molécule (transformation unimoléculaire). Si des actions réciproques sont nécessaires pour l'accomplissement de la réaction, la vitesse de transformation dans des conditions données (de température, etc.), est proportionnelle au nombre de collisions ou de chocs des molécules nécessaires pour la réaction. Pour une dilution suffisante, ce nombre est proportionnel aux deux concentrations, et dans le cas de l'éthérification, la vitesse de formation de l'éther dc_e/dt est déterminée par l'équation : $dc_e/dt = k_1 C_a C_s$, dans laquelle k_1 est une constante qui représente la quantité d'éther qui se formerait dans l'unité de volume, pendant l'unité de temps, pour des concentrations égales à l'unité. De même la vitesse de transformation de l'éther est : $dc_e/dt = k_2 C_e C_w$ et la condition d'équilibre devient : $k_1 C_a C_s = k_2 C_e C_w$. » Ce souci de prendre en compte la

molécularité des réactions apparaît également en 1884 dans un ouvrage publié en français : *Études de dynamique chimique* [7]. Sa méthode pour étudier « la marche de la transformation chimique » repose à la fois sur des considérations empiriques et des démonstrations théoriques fondées sur la thermodynamique. Il étudie successivement les réactions mono-, bi- et trimoléculaires et en conclut que les différentes formes des équations trouvées pour les relations entre les concentrations initiales et à l'instant t et le temps (par exemple : $\text{Lg } C_0/C_t = k.t$ pour une réaction monomoléculaire) peuvent être utilisées pour déterminer « le nombre de molécules réagissant » quand ce nombre est inconnu.

Dans l'ouvrage de 1896 [6] apparaît également une explication de la cause des vitesses des réactions : « Le fait qu'une réaction a besoin d'un certain temps pour s'accomplir démontre qu'à côté de la cause qui la produit, et que nous nommerons la force impulsive ou l'affinité, il y a une force retardatrice qui entre en jeu. » Parmi les facteurs explicatifs de cette force retardatrice, outre la probabilité de rencontre des molécules (autrement dit les chocs efficaces), on trouve l'orientation des molécules, la vitesse de déplacement des molécules dans le solvant et le déplacement (l'échange) d'atomes. Certains corps ou mélanges de corps peuvent ainsi exister dans un « état d'équilibre apparent ».

Le chimiste germano-balte Wilhelm Ostwald (1853-1932) s'intéressera lui aussi aux phénomènes cinétiques. Cependant, ses premiers travaux publiés dans *Journal für Praktische Chemie* ne concerneront pas l'étude des équations de la cinétique, mais la comparaison des affinités de différents acides en regardant comparer les vitesses de leur réaction avec diverses substances [8]. Van't Hoff et Ostwald (*figure 2*) fonderont en 1887 la revue *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. C'est en présentant les travaux de van't Hoff dans le second volume du *Lehrbuch der allgemeinen Chemie* en 1887, qu'Ostwald va différencier de façon explicite la molécularité et l'ordre d'une réaction [9]. En fait, lorsque van't Hoff parle de réactions *monomoléculaires* ou *bimoléculaires*, ces expressions ne font pas nécessairement référence au nombre de molécules entrant en réaction, mais plutôt à l'exposant des concentrations qui apparaissent dans l'équation de vitesse empirique. Ostwald propose d'utiliser le terme d'« ordre de réaction » pour dénommer ces exposants : une réaction est du premier ordre si sa vitesse est proportionnelle à la concentration d'un réactif ; elle est du deuxième ordre si elle est proportionnelle au carré de cette concentration ou au produit des

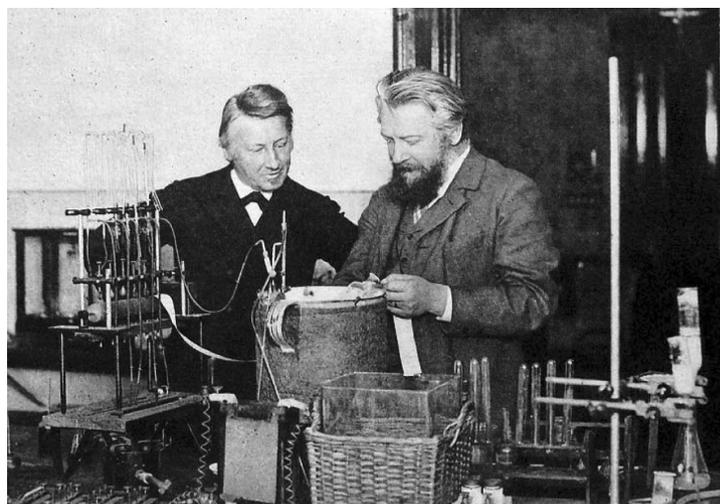


Figure 2 - J.H. van't Hoff et W. Ostwald (source : *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 50, 1905).



Figure 3 - S. Arrhenius dans son laboratoire, 1909 (extrait de [17]).



Figure 4 - J.J. Berzelius représenté dans son cabinet.

concentrations de deux réactifs. Ostwald a aussi introduit diverses méthodes d'étude des phénomènes cinétiques.

L'influence de la température sur la vitesse de réaction

En 1850, dans son second mémoire, Wilhelmy avait suggéré que la température exerçait une influence sur la vitesse d'une transformation chimique et proposé une équation de la forme $M = K\beta^t(1-\alpha t)$, où K , β et α sont des constantes expérimentales et t la température. Berthelot propose en 1862 une relation à laquelle doit obéir le coefficient fonction de la température dans la constante K : $m = nA^t$ ou $m = a + nA^t$, dans laquelle t exprime la température, A et a des constantes communes à tous les éthers et n une constante spécifique à chaque système. Van't Hoff est le premier à donner, en 1884, une formulation de l'influence de la température sur la vitesse de réaction à partir de considérations thermodynamiques (avec k_1 et k_2 , les constantes de vitesse des réactions directes et inverses) [7]:

$$dLgk_2/dT - dLgk_1/dT = q/2T^2$$

À la suite d'un voyage d'étude chez van't Hoff à Amsterdam, Svante Arrhenius (1859-1927) (figure 3), constate en 1889, comme celui-ci, que la vitesse d'une réaction augmente de façon très importante sous l'influence de la température (de 10 à 15 % par degré). Il en conclut que la simple prise en considération de l'augmentation de la fréquence des collisions par accroissement de la température est insuffisante pour expliquer ce phénomène et émet l'hypothèse de la formation d'une hypothétique « substance active » dont la quantité augmenterait rapidement avec la température aux dépens de la substance inactive. L'originalité d'Arrhenius consiste à introduire dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, acquis au prix d'une certaine absorption d'énergie.

Certains corps peuvent agir sur l'évolution des systèmes chimiques : la catalyse ?

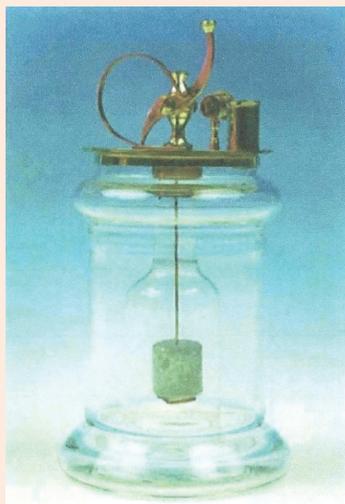
Au début du XIX^e siècle, de nombreux travaux mettent en évidence que certaines réactions sont favorisées par la présence

de substances étrangères au système réactionnel. En 1806, Nicolas Clément (1778-1841) et son ami et beau-père Charles Desormes (1771-1862), de l'École Polytechnique, proposent une explication de l'action du nitre dans le procédé de préparation de l'acide sulfurique dans les « chambres de plomb » : le nitre ne fournit pas l'oxygène nécessaire à l'oxydation, mais conduit à la formation d'oxydes d'azote qui interviennent dans les transformations. En 1811, Constantin Kirchoff (1764-1833), directeur de la pharmacie centrale de Saint-Petersbourg, observe que l'amidon, chauffé avec des acides étendus, se transforme en dextrine et en sucre, sans que les acides utilisés ne subissent de transformations (cité par [4] et [10]). D'autres études portant sur la décomposition ou la combinaison de substances gazeuses montrent que ces réactions sont favorisées par la présence de certains métaux. Pour expliquer ces phénomènes, Jöns Jacob Berzelius (1779-1848) (figure 4) fait appel à une force « qui peut éveiller les affinités assoupies » et introduit en 1836 le terme de catalyse [10] (du grec *κατά*, et *λύσις*, action de dissoudre, délier, décomposer).

Cette force catalytique sera utilisée en 1854 par Alexander William Williamson (1824-1904) [11] pour interpréter le rôle de l'acide sulfurique dans les réactions d'éthérification : « La formation des deux produits de décomposition de l'alcool, l'éther et l'eau, se présente comme un phénomène si peu en rapport avec les propriétés générales de l'acide sulfurique, que, pour expliquer la réaction dont il s'agit, on a fait intervenir une force particulière différente de l'affinité, et qui a été désignée sous le nom de force catalytique. »

Les premières tentatives d'explication, découlant vraisemblablement de l'engouement porté à cette époque sur la découverte de Volta et son application à l'électrolyse, ont fait intervenir la force électrique. Cette intervention d'une attraction électrique sera rejetée en 1834 par Michaël Faraday (1791-1867), alors professeur de chimie à la Royal Institution de Londres [12], qui se base sur ses propres travaux relatifs à l'influence de l'électricité, et par Justus Liebig (1803-1873), professeur de chimie de l'Université de Giessen. Par exemple, Liebig écrit en 1847 [13] : « Les pores, les surfaces des corps

Le briquet de Döbereiner sème le doute



Un chimiste allemand de l'Université d'Iéna, Johann Wolfgang Döbereiner (1780-1849), observe que lorsqu'un jet d'hydrogène est dirigé sur une éponge de platine après avoir été mélangé avec de l'air, le platine est porté au rouge et la combustion est spontanément initiée. Cette découverte, qui a été publiée dans différentes revues internationales et immédiatement communiquée à différents chimistes (par exemple Berzelius, Liebig et Thenard), a donné naissance à une invention : le « briquet

de Döbereiner ». Elle a également conduit plusieurs chimistes à tester sa reproduction avec différents métaux (Dulong et Thenard, 1823 ; de la Rive et Marcet, 1828 ; Liebig, 1829 ; Faraday, 1834 ; Henry, 1835) dans le but d'en trouver une explication.

Dans le briquet, le dihydrogène généré par l'action du zinc sur l'acide sulfurique dans le récipient intérieur se déplace vers une ouverture étroite de la partie supérieure où est placée une éponge de platine ; l'hydrogène s'enflamme spontanément au contact du platine. Lorsque le robinet est fermé, la surpression d'hydrogène repousse l'acide contenu dans le récipient interne, ce qui arrête la réaction. À l'inverse, lorsque le robinet est ouvert, la pression dans le récipient interne baisse et le zinc est de nouveau en contact avec l'acide sulfurique, ce qui entraîne une nouvelle production d'hydrogène (d'après [15]).

solides neutralisent donc la force répulsive des molécules, et alors leur activité chimique peut se manifester dans toute son intensité. Plusieurs combinaisons ou décompositions que l'oxygène n'effectue pas dans les circonstances ordinaires, s'accomplissent avec la plus grande facilité dans les pores du platine renfermant de l'oxygène condensé. »

C'est en tenant compte, entre autres, des travaux précédemment cités que Berzelius va introduire en 1836 sa « force catalytique » et rassembler ces différents phénomènes sous le terme de « catalyse » : « *Il est donc prouvé que plusieurs corps simples et composés, solubles et insolubles, ont la propriété d'exercer sur d'autres corps une action très différente de l'affinité chimique. Au moyen de cette action, ils produisent dans ces corps des décompositions de leurs éléments et des recompositions différentes de ces mêmes éléments auxquelles ils restent étrangers.* » Mais cette force catalytique va être l'objet de controverses. En particulier, l'opposition de Liebig à la force catalytique sera ferme. Il a plutôt une interprétation mécanique résultant de chocs moléculaires de la catalyse [13]. Les critiques contre la force catalytique vont être si efficaces qu'elles vont conduire à une désaffection, voire à un oubli de la catalyse dans la deuxième partie du XIX^e siècle.

La catalyse : après la controverse, le renouveau

Alors que la catalyse est rejetée comme une science, elle trouve des applications dans la synthèse de produits chimiques. En 1838, Frédéric Kuhlmann (1803-1881), chimiste et industriel français, découvre qu'il est possible d'obtenir

l'acide nitrique par oxydation de l'ammoniac en présence de platine. En 1871 est développé le procédé Deacon, utilisé pour l'oxydation de l'acide chlorhydrique en chlore, avec un catalyseur à base de briques en argile imprégnées de sels de cuivre. En 1877, Charles Friedel (1832-1899), professeur à la Faculté des sciences de Paris, et James Mason Crafts (1839-1917), chimiste américain en poste au MIT ayant obtenu un congé sabbatique pour mener des recherches avec Friedel, réalisent ensemble des réactions de substitution électrophile aromatique (alkylation ou acylation) en utilisant le chlorure d'aluminium.

C'est à Ostwald que l'on doit le regain d'intérêt pour la catalyse. Elle deviendra une science, trouvant sa place dans le cadre de la chimie physique. Ostwald va réhabiliter Berzelius et la définition qu'il a donnée de la catalyse : « *Ainsi la définition de Berzelius contient ce principe important : la catalyse ne réalise jamais de phénomènes chimiques qui seraient impossibles sans elle, elle ne produit que des réactions possibles en principe, mais qui, pour une cause ou pour une autre, ne prendraient pas naissance* » [4, p. 278]. Il critique ensuite l'hypothèse mécanique des chocs moléculaires de Liebig en relevant qu'elle se heurte à deux problèmes : l'absence de généralité et l'absence de possibilité de vérification expérimentale et de prédiction d'événements encore inconnus. Puis à la suite des travaux de Clément Georges Lemoine (1841-1922) sur la décomposition de l'iodure d'hydrogène (1877) et de ceux de Berthelot sur les réactions d'estérification et d'hydrolyse ayant montré que l'état final d'équilibre est le même avec ou sans catalyseur, Ostwald attire dès 1894 l'attention sur le fait que la catalyse n'affecte pas la thermodynamique du système, mais seulement la cinétique des réactions chimiques. Il en découlera la définition qu'il donne en 1902 d'un catalyseur : « *En d'autres termes, seules les réactions qui seraient possibles sans catalyse peuvent être produites par l'action des catalyseurs, et cette influence ne peut se rapporter à l'équilibre lui-même, mais seulement à la vitesse avec laquelle il est atteint. Un catalyseur est un corps qui modifie la vitesse d'une réaction chimique, sans apparaître, lui-même, dans les produits résultant de cette réaction* » [14, p. 248-262].

Keith J. Laidler signale que les premiers travaux d'Ostwald sur la catalyse ont porté sur ce qu'il a lui-même nommé en 1890 « autocatalyse », terme qui s'applique à des réactions catalysées par un ou des produits de la réaction et qui sont ainsi accélérées au fur et à mesure que la réaction se produit [9]. Ostwald a introduit également un des concepts les plus fondamentaux de la catalyse moderne, la « sélectivité cinétique » [4, p. 295] : « *Ainsi, parmi toutes les réactions possibles dans un système un peu compliqué, la nature du catalyseur fait prédominer l'une ou l'autre et pratiquement la rend unique.* » En 1901, Ostwald suggère pour la première fois une classification des réactions catalysées en fonction du système réactionnel : catalyse dans les systèmes homogènes, dans les systèmes hétérogènes, dans les systèmes biologiques, ou catalyse enzymatique.

Sur le plan de la théorie explicative des phénomènes catalytiques, Ostwald (figure 5) propose, pour remplacer la théorie des chocs moléculaires de Liebig et Faraday, une théorie des réactions intermédiaires : « *Ici en somme (mais ce n'est pas toujours le cas) les phénomènes se passent plus rapidement que par la voie directe, grâce à la réaction intermédiaire qui agissant comme accélérateur, représente une catalyse* » [4, p. 299-301]. Ostwald est cependant conscient que sa théorie peut ne pas devenir une théorie générale de la catalyse : « *Nous avons donc*

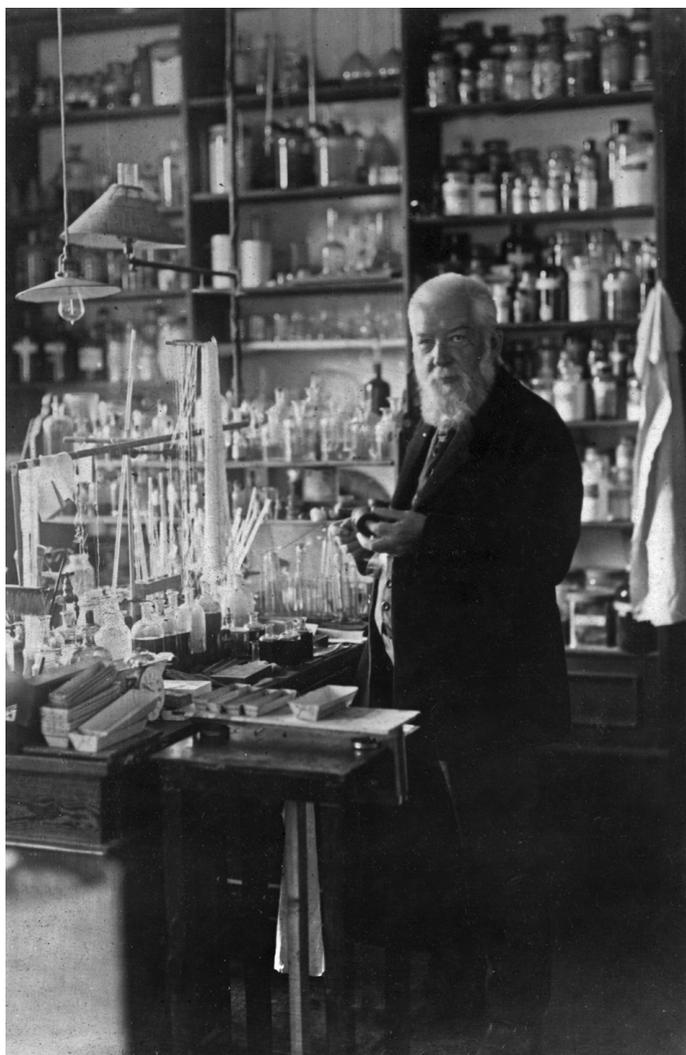


Figure 5 - W. Ostwald dans son laboratoire (© Encyclopædia Britannica, Inc., 2010).

le droit de conclure qu'une théorie unique ne suffira vraisemblablement pas pour décrire scientifiquement toutes les influences catalytiques. Il faut d'abord étudier les différentes catalyses dans ce qu'elles présentent de particulier... » Il recevra le prix Nobel de chimie en 1909 pour l'ensemble de ses travaux sur la catalyse.

Le XX^e siècle interprétera les processus de la transformation chimique

À la fin du XIX^e siècle, les lois de vitesse ainsi que les notions d'ordre de réaction et de molécularité ont été établies sur des bases expérimentales et admises par la communauté des chimistes. Van't Hoff puis Arrhenius, qui ont adopté l'hypothèse atomique, commencent à modéliser à l'échelle moléculaire en considérant que la vitesse d'une réaction est liée aux collisions ou chocs entre les molécules. Lors de l'étude de l'influence de la température sur la vitesse d'une réaction, Arrhenius introduit dans le processus de réaction un stade intermédiaire, l'état d'activation, dans lequel certaines molécules, au prix d'une certaine absorption d'énergie, se trouvent dans un état exceptionnel différent de l'état moyen des molécules normales. Entre les deux états règne un équilibre qui est

régi par les lois de l'équilibre. À la suite des travaux expérimentaux d'Ostwald, ce sont les concepts de catalyse homogène ou hétérogène, d'autocatalyse, de sélectivité cinétique des catalyseurs qui voient le jour, et une amorce de théorie explicative apparaît : les réactions intermédiaires. Il reste à expliquer pour quelles raisons certaines molécules prennent la forme active et d'autres pas, à trouver une (ou des) théorie explicative des phénomènes catalytiques, et à interpréter le déroulement des processus de la transformation chimique. Ce sont les outils fournis par les nouvelles théories prenant naissance au début du XX^e siècle qui vont permettre cela.

La liste complète des références relatives aux auteurs cités est disponible auprès de l'auteur. Seules sont données ici les références d'ouvrages et de publications à caractère historique ayant été consultés pour la rédaction de l'article et les adresses électroniques des sites où les publications ou biographies sont accessibles en ligne (par exemple : Gallica pour <http://gallica.bnf.fr/default.htm>).

- [1] Mierzecki R., *The historical development of chemical concepts*, Kluwer, Academic Publishers, **1991**, p. 229.
- [2] Benfey O.T., Concepts of time in chemistry, *J. Chem. Educ.*, **1963**, *40*, p. 574.
- [3] Farber E., Early studies concerning time in chemical reactions, *Chymia*, **1961**, p. 135.
- [4] Ostwald W., *L'évolution d'une science - la chimie*, Flammarion, Paris, **1909** (Gallica).
- [5] Guldberg C.M., Waage P., *Études sur les affinités*, Programme de l'Université pour le premier semestre, Christiania (aujourd'hui Oslo) (Google Book).
- [6] Van't Hoff J.H. (1896), *Leçons de chimie physique professées à l'Université de Berlin*, Traduction française de M. Corvisy, Hermann, Paris, **1898** (Gallica).
- [7] Van't Hoff J.H., *Études de dynamique chimique*, Muller, Amsterdam, **1884**.
- [8] Pattison-Muir M.M., *A treatise on the principles of chemistry*, Cambridge University Press, **1884**, p. 417 (Gallica).
- [9] Laidler K.J., Chemical kinetics and the origins of physical chemistry, *Archive for History of Exact Sciences*, **1985**, *32*, p. 43.
- [10] Berzelius J. (1836), Quelques idées sur une nouvelle force agissant dans les combinaisons des corps organiques, *Mémoires de l'Académie des Sciences de l'Institut de France*, t. 13, p. 437 ; et *Annales de chimie et de physique*, *61*, 2^e série, p. 146 (Google Book et iris.univ-lille1.fr).
- [11] Williamson A.W. (1851-1854), Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherification, In *Notice of the proceeding at the meetings of the members of the Royal Institution*, 1, p. 90 (Internet Archive).
- [12] Faraday M., Experimental research in electricity – Sixth series, *Philosophical Transactions of the Royal Society*, **1834**, *124*, p. 55.
- [13] Liebig J., *Lettres sur la chimie*, Traduction française par C. Gerhardt, Charpentier et Masson, Paris, **1847** (Gallica).
- [14] Ostwald W., *Lehrbuch der allgemeinen Chemie*, 2^e éd., vol. 2, part 1., W. Engelmann, Leipzig, **1893**, p. 574 (Internet Archive).
- [15] Kauffman G.B., Johann Wolfgang Döbereiner's Feuerzeug: on the sesquicentennial anniversary of his death, *Platinum Metals Review*, **1999**, *43*, p. 122 (platinummetalsreview.com) ; Batis H., Le développement des idées sur la combustion catalytique sans flamme au XIX^e siècle, *L'Act. Chim.*, **2013**, *375*, p. 104.
- [16] Ganaras K., Dumon A., La construction du concept d'équilibre, *L'Act. Chim.*, **2003**, *266*, p. 38.
- [17] Ouertatani L., Dumon A., Évolution historique des concepts d'acide et de base, *L'Act. Chim.*, **2007**, *306*, p. 40.

Alain DUMON,
professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

*Courriel : alain.dumon@neuf.fr