

## La prévision de l'acte chimique

### De l'affinité aux chaleurs de réaction

**Résumé** De tout temps, la question s'est posée de savoir pourquoi il y a ou non réaction lorsqu'on met en présence certains composés chimiques. Les premières explications ont reposé sur la règle des affinités. Pour quantifier ces affinités, on a inventé la mesure des chaleurs des transformations chimiques à l'aide de calorimètres. C'est ainsi qu'est née la thermochimie, qui débouche sur l'idée que seule une réaction qui dégage de la chaleur peut se produire d'elle-même. Mais cette idée sera mise à mal par l'identification de réactions qui se produisent d'elles-mêmes tout en absorbant de la chaleur.

**Mots-clés** Affinité, calorimétrie, chaleurs de réaction, thermochimie.

**Abstract** Predicting the chemical act: from affinity to heat of chemical reactions

It has always been a question of why there is a reaction or not when certain chemical compounds are mixed. The first explanations were based on the rule of affinities. To quantify these affinities has been imagined the measurement of the heat of chemical transformations using calorimeters. Thus was born thermochemistry that leads to the idea that only a reaction can occur on its own if it gives off heat. But this idea will be undermined by the identification of self-generated reactions while absorbing heat.

**Keywords** Affinity, calorimetry, reaction heat, thermochemistry.

### L'acte chimique expliqué par l'affinité

Jusqu'au XVIII<sup>e</sup> siècle, le principe de « la règle des affinités », qui affirme l'attraction du semblable par le semblable, est sous-jacent à toute description, traduction, explication de l'action chimique. Selon Maurice Daumas (1946), 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 » [1, p. 18]. L'affinité représente une qualité, une prédisposition qui fait que deux corps mis en présence s'unissent et établissent des liens solides entre eux.

Claude Louis Berthollet (1748-1822) a mis en évidence (1803) que l'affinité (force d'attraction chimique) n'intervenait pas seule dans la prévision des résultats d'une réaction chimique. D'autres facteurs devaient être pris en considération : les « proportions pondérales » des corps en présence, les forces de cohésion et d'expansibilité. La conséquence en a été que les chimistes, à l'image de Louis Jacques Thenard (1777-1857), ont été amenés à s'interroger sur la validité de ce concept : « M. Gay-Lussac, ayant développé il y a quelques années, les conséquences de la loi découverte par Berthollet, a cru pouvoir établir que dans les phénomènes qui nous occupent l'affinité a fort peu de part. [...] Mais est-ce à dire que l'affinité n'intervienne en rien dans ces réactions ? C'est ce que je n'ai jamais admis » [2, t. 5, p. 503]. Une autre découverte, la théorie des substitutions, conduisait à une remise en cause de l'affinité : « Si tous les atomes d'une combinaison pouvaient être remplacés par d'autres de n'importe quelle nature, cela serait en contradiction flagrante avec la loi d'affinité chimique qu'on considère comme fondamentale dans les combinaisons minérales » [3, p. 76].

Les considérations sur l'affinité vont réapparaître lorsque les chimistes vont entrevoir de nouvelles grandeurs leur permettant de la quantifier. Germain Henri Hess (1802-1850) envisage en 1840 une approche basée sur la mesure des chaleurs de réaction : « [...] au moins la thermochimie promet-elle de nous

dévoiler les lois encore secrètes de l'affinité » [4, p. 763]. Cato Maximilian Guldberg (1836-1902) et son compatriote Peter Waage (1833-1900) ont pour objectif, dans leur mémoire *Étude sur les affinités chimiques* de 1867, de trouver une méthode pour déterminer la grandeur des affinités à partir de l'étude des équilibres chimiques. Berthelot et Péan de Saint-Gilles, dans leurs *Recherches sur les affinités* de 1862, y ajouteront des considérations cinétiques.

Mais de quelle affinité s'agit-il ? De l'affinité comme aptitude à réagir ou de l'affinité de liaison entre atomes (ou atomocité) adoptée par les chimistes organiciens de l'époque ? Par exemple, dans le *Dictionnaire de chimie* de Wurtz, Georges Salet définit ainsi l'affinité : « On appelle affinité la cause quelle qu'elle soit des combinaisons chimiques. Quand un mélange de chlore et d'hydrogène se transforme en acide chlorhydrique, il y a phénomène chimique, et l'on dit que l'affinité a réuni les deux corps primitifs en un composé unique » [5, t. 1, p. 69]. Dans le discours préliminaire de ce même dictionnaire, Charles Wurtz (1817-1884) écrit : « Le plus souvent l'affinité s'exerce entre des atomes divers, mais elle peut se manifester entre des atomes de même nature » [5, t. 1, p. LXXV]. Cette ambiguïté sera à l'origine de nombreux problèmes d'interprétation.

### La mesure des chaleurs de réaction

On peut, avec Marcelin Berthelot (1827-1907) [6, p. 99] ou James R. Partington (1886-1965) [7, p. 426] faire remonter les fondements de la thermochimie au *Mémoire sur la chaleur* d'Antoine Laurent Lavoisier (1743-1794) et Pierre Simon Laplace (1749-1827) publié en 1783 [8]. Les auteurs y posent un principe qui sera adopté par les premiers thermochimistes – Hess (1840), Regnault (1840), Andrews (1841), Favre et Silbermann (1845), Thomsen (1853) –, celui de la conservation de la chaleur : « Si, dans une combinaison ou dans un changement d'état quelconque, il y a une diminution de chaleur libre, cette chaleur réapparaîtra toute entière lorsque les substances

reviendront à leur premier état, et, réciproquement, si dans la combinaison ou dans le changement d'état, il y a une augmentation de chaleur libre, cette nouvelle chaleur disparaîtra dans le retour des substances à leur état primitif » [8, p. 287]. Ce principe est applicable aussi bien en considérant la chaleur comme un fluide (le calorique) que comme résultant de la « force vive » des molécules en mouvement. Ils donnent en outre une définition de la « chaleur spécifique » des corps : « [...] la chaleur spécifique n'est, [...] à proprement parler, que le rapport des différentielles des quantités absolues de chaleur (pour un même accroissement de température) » [8, p. 308].

Pour Lavoisier et Laplace, la mesure des quantités de chaleur devrait permettre de comparer entre elles les affinités (forces de cohésion) : « L'affinité des molécules de l'eau tend à les réunir et à dégager la chaleur qui les écarte ; or il est très probable que leur disposition dans l'état de glace est celle dans laquelle cette force d'affinité s'exerce avec le plus d'avantage. [...] L'équilibre entre la chaleur qui tend à écarter les molécules des corps, et leurs affinités réciproques, qui tendent à les réunir, peut fournir un moyen très précis de comparer entre elles ces affinités » [8, p. 317]. Comme Lavoisier utilisait un calorimètre à glace, il exprime le plus souvent la quantité de chaleur par la masse de glace fondue. Lavoisier et Laplace ont été les premiers à avoir une idée précise de ce que peut être une unité de quantité de chaleur, qu'ils définissent par la chaleur nécessaire pour élever une livre d'eau de 0 à 80° [8, p. 296]<sup>(1)</sup>.

D'autres, comme Louis Médard et Henri Tachoire (1994) [9, p. 14], considèrent que le fondateur de la thermochimie est un physicien et chimiste de l'Université de Glasgow, Joseph Black (1728-1799). En effet, outre ses travaux sur la chimie, Black a réalisé des recherches importantes sur la chaleur dans les années 1760-1770. On lui doit les premières déterminations des « capacités pour la chaleur » (nos chaleurs spécifiques) des corps (en 1764, il énonça le fait que des masses égales de corps différents requièrent des quantités de chaleur différentes pour passer d'une certaine température à une autre température bien définie), l'introduction des notions de chaleur latente de changement d'état et de quantité de chaleur comme grandeur mesurable, et la mise en évidence de l'importance de l'action de la chaleur sur les phénomènes chimiques. Il fut suivi à Glasgow par Adair Crawford (1748-1795) qui publia en 1779 un ouvrage ayant connu un grand succès, *Experiments and observations on animal heat, and the inflammation of combustible bodies*. Dans cet ouvrage, Crawford énonce la conclusion que la combustion, la calcination des métaux et la respiration sont des phénomènes faisant intervenir un processus chimique commun. Idée qui sera soutenue également par Lavoisier sur des bases expérimentales plus solides et reprises par Pierre Louis Dulong (1785-1838).

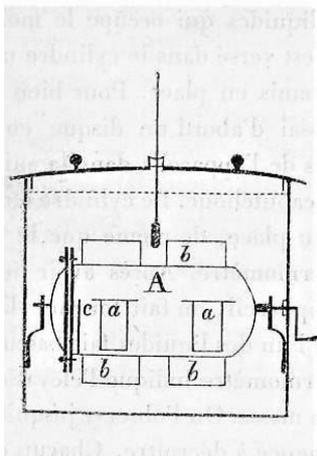
Après Lavoisier, Benjamin Thompson, comte de Rumford (1753-1814), ou Hess utilisèrent des calorimètres à eau (figure 1). Il en résulte une modification de la définition de l'unité de quantité de chaleur. Selon Médard et Tachoire, la dénomination de calorie a été utilisée pour la première fois par Nicolas Clément en 1824 dans le cours qu'il professait aux Arts et Métiers : « La petite calorie est la quantité de chaleur nécessaire pour élever d'un degré centigrade la température d'un kilogramme d'eau » [9, p. 19].

En 1840, Hess, qui a retenu de sa rencontre avec Dulong à Paris en 1837 les conclusions de ce dernier sur ses expériences thermochimiques, publie le résultat de ses *Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques*. Il introduit le terme de « thermochimie » et énonce la loi, qu'il

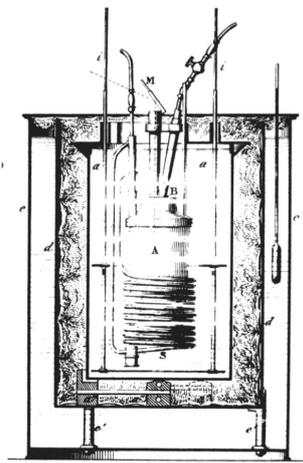
appela « Principe de la constante des sommes » en 1842, connue aujourd'hui de tous les étudiants : « Une combinaison ayant eu lieu, la quantité de chaleur dégagée est constante, soit que la combinaison s'opère directement, soit qu'elle ait lieu indirectement et à reprises différentes » [10, p. 89]. Il applique cette loi tout au long de ses recherches pour calculer des quantités de chaleur qui ne peuvent être mesurées directement ou pour procéder à des vérifications.

Entre 1841 et 1848, le chimiste irlandais Thomas Andrews (1813-1885) effectue également des mesures de calorimétrie chimique. Ses travaux ont porté sur : les chaleurs de réaction en solution aqueuse entre des acides, des bases et des métaux ; les chaleurs de réaction en vase clos entre le chlore, le brome ou l'iode et le zinc ou le fer, en présence d'eau ; les chaleurs de combustion dans l'oxygène ou dans le chlore [11]. Lors de ses recherches sur les solutions d'acides et de bases, il choisit fort pertinemment de travailler sur des solutions diluées de manière à éviter les effets thermiques qui accompagnent la dilution de solutions concentrées. Pour la détermination des chaleurs de réaction en vase clos, il applique intuitivement la loi de Hess pour calculer la chaleur d'une réaction. Par exemple, si x est la quantité de chaleur correspondant à la réaction (en écriture actuelle)  $Zn(s) + Cl_2(g) = ZnCl_2(s)$ , A la quantité de chaleur associée à la réaction de dissolution  $ZnCl_2(s) + Aq = ZnCl_2(aq) + Aq$ , et B la quantité de chaleur correspondant à la transformation  $Zn(s) + Cl_2(g) + Aq = ZnCl_2(aq) + Aq$  ; alors  $x = B - A$ . Notons qu'Andrews introduit pour la première fois la symbolisation Aq pour représenter une grande quantité d'eau.

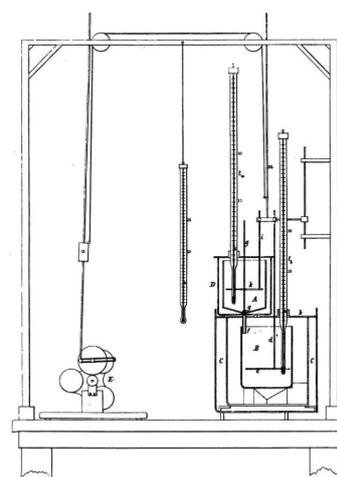
Entre 1852 et 1853, Pierre Antoine Favre (1813-1880) et Jean-Thiébauld Silbermann (1806-1865) publient leurs nombreux travaux relatifs à la mesure des chaleurs de réaction de combustion, de décomposition, de combinaison par voie humide, réalisés depuis 1845 [14] (voir figure 1). Comme Hess, ils ont pour objectif de percer les lois de l'affinité. Ce lien entre chaleur de réaction et affinité est mentionné dès le premier mémoire, mais il apparaît de façon plus explicite dans un mémoire intitulé *Recherches sur les affinités chimiques*, présenté par Favre et Charles du Queylar à l'Académie des sciences en 1860 : « Étudier les réactions de la chimie en tenant compte des quantités de chaleur qu'elles mettent en jeu, c'est, à notre avis, la meilleure, la seule voie peut être qui permette d'arriver à se former une idée juste de la force qu'on désigne sous le nom d'affinité et de la mesurer... » [15]. Dans la quatrième partie de leur mémoire de 1853 [14b], « Remarques sur les effets thermiques dans leur rapport avec l'affinité des corps et la stabilité des composés », Favre et Silbermann présentent un tableau contenant, exprimés en calories (quantité de chaleur nécessaire pour élever 1 gramme d'eau de 1 degré), les « équivalents calorifiques » (chaleur dégagée par le poids équivalent de la combinaison qui se forme) de différentes combinaisons binaires formées, équivalent à équivalent, entre des réducteurs (hydrogène, potassium, sodium, zinc, fer, cuivre, plomb, argent) et l'oxygène, le chlore, l'iode et le soufre. De la comparaison de ces équivalents, ils concluent : « Le composé le plus stable paraît être celui dont la formation a été accompagnée du plus grand dégagement de chaleur » [14b, p. 485]. Il semble donc que pour Favre et ses collaborateurs, l'affinité dont il s'agit est l'affinité union (ou de valence). Favre et Silbermann parlent d'« énergie des affinités ». Il est fort probable, comme le souligne Michèle Goupil (1991) [16], que le mot « énergie » doit être compris au sens d'« intensité » plutôt qu'au sens actuel du terme.



Calorimètre à eau de Hess [10]



Calorimètre à combustion vive de Favre et Silbermann [12]



Calorimètre de mélange de Thomsen [13]

Figure 1 - Quelques types de calorimètres.

Pour tous ces expérimentateurs, les quantités de chaleur associées aux transformations étudiées sont affichées pour une température déterminée : 0 °C si elles sont déterminées à l'aide d'un calorimètre à glace, entre 14 et 22 °C pour celles réalisées à la température du laboratoire avec les autres calorimètres. Il n'est pas tenu compte de l'influence de la température sur les chaleurs de transformation.

### Les chaleurs de transformation dépendent de la température

Black fut suivi dans ses mesures de « capacités pour la chaleur », à Glasgow, notamment par son élève William Irvine (1743-1787), et surtout par Crawford qui réalisa un grand nombre de déterminations de capacités pour la chaleur de corps variés. John Dalton (1766-1844) reprend la question dans le premier chapitre, intitulé « On heat or caloric », de son ouvrage *A New System of Chemical Philosophy* (1808-1810). La capacité pour la chaleur des corps de Black y est remplacée par la « chaleur spécifique », chaleur spécifique qui, pour Dalton, doit varier avec la température. Sur la base de ce principe, il va tenter, sans grand succès, de rechercher le « zéro naturel de température », c'est-à-dire la température pour laquelle un corps est totalement privé de chaleur.

La première loi de variation d'une chaleur de transformation (la fusion des corps) en fonction de la température est proposée en 1847 par Charles-Cléophas Person (1801-1884), professeur au Collège Royal de Rouen, sous la forme :  $(n + t) \delta = l$ , où  $l$  désigne la chaleur latente de fusion d'un corps,  $n$  une constante,  $t$  la température de fusion, et  $\delta = C - c$ , la différence des chaleurs spécifiques à l'état liquide et à l'état solide [17]. Pour Person,  $n$ , la distance entre le « zéro absolu » et le zéro ordinaire, est égale à - 160° ; le « zéro naturel de température » cherché par Dalton sera fixé à - 273° en 1848 par William Thomson, mieux connu sous le nom de Lord Kelvin (1824-1907). On notera que Person raisonne en caloriste pour qui le fluide calorique est indestructible (« Il faudra toujours lui enlever toute la chaleur qu'on lui a donnée » [9, p. 301]). Un raisonnement identique, mais sur des bases nouvelles (le premier principe de la thermodynamique), sera effectué par Gustav Kirchhoff (1824-1887). En 1858, ce dernier propose, pour une réaction s'effectuant à volume constant, la relation suivante reliant la quantité de chaleur de réaction  $Q$  dégagée

à la température  $t$  à la quantité  $Q_1$  dégagée à la température  $t_1$  :  $Q_1 = Q + (\gamma' - \gamma) (t_1 - t)$ . Dans cette relation,  $\gamma$  représente la chaleur spécifique à volume constant.

À partir de 1840, le champ théorique de la thermodynamique évolue. Les travaux de Julius Robert von Mayer (1814-1878) et de James Prescott Joule (1818-1889) mettent en évidence que chaleur et travail doivent être considérés comme différentes formes d'énergie. Le principe de l'équivalence entre chaleur et travail mécanique est précisé par une détermination expérimentale de la valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur (von Mayer, 1842 ; Joule, 1843, 1845). Par exemple, la valeur proposée par Joule en 1845 est de 4,155 J cal<sup>-1</sup>. La découverte de l'équivalent mécanique de la chaleur sera accompagnée du principe de conservation de l'énergie. Von Mayer le formulera de la façon suivante : « [...] une 'force' [comprendre énergie], une fois qu'elle existe ne peut être anéantie, elle peut seulement changer sa forme » [18b, p. 374]. Ce « principe de conservation de la force », accompagné d'une formulation mathématique rigoureuse et complète, est présenté par Hermann von Helmholtz (1821-1894) à la Société Berlinoise de Physique en 1847. Il sera accueilli avec une certaine réticence. En 1850, Rudolf Clausius (1822-1888) donne au nouveau principe sa forme quasi définitive. Lors d'une transformation ouverte, la quantité totale de chaleur échangée lors de la transformation s'exprime par la relation :

$$Q = U_1 - U_2 + AT + A (\Sigma \frac{1}{2} m v_1^2 - \Sigma \frac{1}{2} m v_2^2)$$

$A$  est l'équivalent mécanique de la chaleur (en fait 1/J),  $T$  est le travail effectué par les forces extérieures,  $\Sigma \frac{1}{2} m v^2$  est la force vive du système dans l'état considéré, et  $U$  est une certaine quantité qui prend une valeur déterminée lorsque le système prend un état déterminé (Clausius ne lui donne pas de dénomination particulière). En 1860, Gustav Zeuner (1828-1907) nommera la fonction  $U$  « chaleur interne », puis en 1865, Clausius adoptera le nom d'« énergie interne ».

### La thermochimie pour la prévision d'une transformation chimique

Dans leur désir de relier les chaleurs de réaction à l'affinité des corps, les thermochimistes vont se heurter à un obstacle : la croyance que toute combinaison de deux corps doit dégager de la chaleur. C'était l'opinion de Dalton, et elle est partagée par Eilhard Mitscherlich (1794-1863) [3] et par Hess

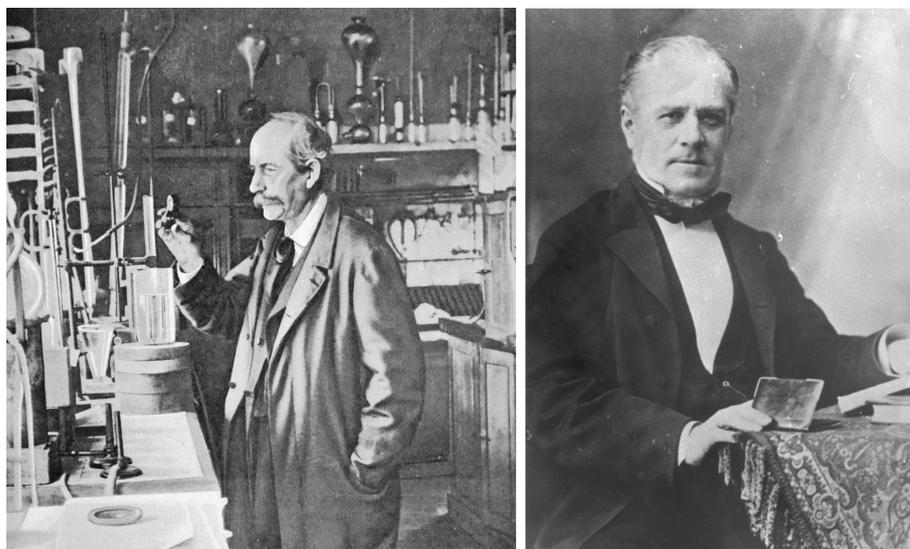


Figure 2 - Marcelin Berthelot (1827-1907) (à gauche ; dans son laboratoire de Meudon, photo prise par Valérien Gribayedoff extraite d'un article de la *Revue illustrée* de 1902) et Julius Thomsen (1826-1909) (à droite ; circa 1900) : la thermochimie pour prévoir l'évolution des systèmes chimiques.

qui écrit : « *Le dégagement de chaleur qui accompagne toute combinaison chimique [...]* » [10, p. 80]. C'est ainsi que lors de leur étude de la combustion du carbone dans l'hémioxyde (le protoxyde) d'azote, Favre et Silbermann, constatant que la décomposition de l'hémioxyde d'azote en ses constituants dégage de la chaleur, émettent des hypothèses ad hoc pour interpréter ce fait contraire à ce qui était communément admis [9, p. 105-109].

L'année même où paraissent les travaux de Favre et Silbermann dans les *Annales de Chimie et de Physique* de 1853 [14b], Julius Thomsen (1826-1909) (figure 2) publie un mémoire intitulé *Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems (Les caractères fondamentaux d'un système thermo-chimique)*, où il fait référence aux travaux de Lavoisier et Laplace, Hess, Favre et Silbermann et applique le principe de conservation de l'énergie à la chaleur dégagée lors des réactions chimiques [19]. Nous présentons ci-après quelques extraits traduits de ce mémoire figurant dans l'ouvrage de Pierre Duhem (1861-1916) [20]. Il faut noter, comme le souligne Duhem, que Thomsen n'emploie pas explicitement le mot « travail » mais celui de « force » (« Kraft »), comme les scientifiques de son époque, et que l'expression « intensité » des forces chimiques a été remplacée par celle de « potentiel » de ces mêmes forces : « *Pour un même corps, à une température invariable, le potentiel des forces chimiques a une valeur déterminée. Si le potentiel des forces chimiques diminue pour une cause quelconque, de telle sorte que le corps se transforme en un corps différent au point de vue thermo-chimique, il se développe une quantité plus ou moins grande de travail. La grandeur du travail ainsi développé est susceptible d'une mesure absolue ; ce n'est autre chose que la chaleur mise en liberté par la transformation* » [20, p. 30].

Thomsen définit la « tonalité thermique » comme étant la somme algébrique des quantités de chaleur mises en jeu dans une transformation, somme où les quantités de chaleur dégagées sont comptées positivement et les quantités de chaleur absorbées négativement. Il énonce ensuite, à propos de la chaleur de réaction, le principe de l'état initial et de l'état final, ce qui revient à lui donner le statut d'un potentiel : « *La chaleur résultante est toujours la même, que l'on produise la combinaison à partir de ses éléments, successivement ou en une seule fois* » [20, p. 3]. Enfin, il convient de noter que lors de

l'étude de la chaleur de dissolution des acides dans l'eau, comme Andrews, Thomsen ajoute à la symbolisation des substances chimiques le symbole Aq pour représenter les substances dissoutes dans une grande quantité d'eau.

Dans un deuxième mémoire publié en 1854 [21], Thomsen va utiliser la thermochimie pour prévoir le caractère de spontanéité d'une réaction chimique. Son argumentation part de l'idée que : « *L'affinité de deux corps se manifeste par le pouvoir qu'ils ont de se combiner directement ; lorsque la combinaison se produit, il se dégage une quantité de chaleur proportionnelle à l'affinité des deux corps* » [20, p. 38]. 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.

Donc, d'après la théorie de Thomsen, seule une réaction qui dégage de la chaleur peut se produire d'elle-même, une réaction qui en absorbe ne peut se produire spontanément ; c'est une réaction que l'on ne peut obtenir qu'à l'aide d'actions étrangères au système. Il précise d'autre part que sa théorie suppose essentiellement toutes les réactions accomplies à température constante : « *Mais l'affinité n'est pas une quantité constante ; elle varie avec la température. Nous ne connaissons pas la variation que l'affinité éprouve par un changement de température, ou du moins nous ne pouvons pas l'exprimer en nombres. Si donc nous voulons soumettre la théorie au contrôle de l'expérience, il est nécessaire de considérer seulement les phénomènes qui se produisent de telle sorte que les deux températures limites soient égales* » [20, p. 40].

Pour terminer ce tour d'horizon de la thermochimie, il convient de présenter la contribution de Marcelin Berthelot (figure 2). Il commence à s'intéresser à la thermochimie à partir de 1864 et entre 1865 et 1879, il va publier plus de deux mille pages dans les *Annales de Chimie et de Physique* puis un ouvrage bilan en 1879, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie* [22]. Berthelot fonde sa mécanique chimique sur trois principes déjà formulés dans son premier mémoire en 1865 [23].

### Le principe des travaux moléculaires

Berthelot admet l'exactitude, dans le domaine de la chimie, des idées formulées de manière générale en 1850 par Clausius : « *On admet aujourd'hui qu'au moment de la combinaison chimique il y a précipitation des molécules les unes sur les autres, avec une grande vitesse : de là résulte un dégagement de chaleur, comparable à celui qui a lieu au moment du choc entre deux masses sensibles [...]* » [23, p. 292]. Cela l'amène à la formulation de son premier principe : « *La quantité de chaleur dégagée dans une réaction quelconque mesure la somme des travaux chimiques et physiques accomplis dans cette réaction* » [23, p. 295].

### Le principe de l'équivalence calorifique des transformations chimiques

« *Si un système de corps simple ou composé, pris dans des conditions déterminées, éprouve des changements physiques*

ou chimiques capables de l'amener à un nouvel état, sans donner lieu à aucun effet mécanique extérieur au système, la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par l'effet de ces changements dépend uniquement de l'état initial et de l'état final du système ; elle est la même quelles que soient la nature et la suite des états intermédiaires » [22, p. 7]. Cela n'est autre que le principe de l'état initial et de l'état final de ses prédécesseurs, dont Berthelot ne cite aucunement les noms.

L'application de ces deux principes l'amène à formuler une loi de variation de la quantité de chaleur dégagée dans les réactions en fonction de la température, dans le cas où les corps réagissant sont pris dans un état identique pour tous, de la forme :

$$Q_T - Q_t = U - V = (\Sigma c - \Sigma c_t) (T - t)$$

Dans cette relation,  $Q_T$  est la quantité de chaleur (exprimée en calories) dégagée par une réaction d'un système quelconque de corps pris à la température initiale  $T$ ,  $Q_t$  est la quantité de chaleur dégagée à une autre température initiale  $t$ ,  $U$  est la chaleur absorbée par les composants du système pris séparément et avant la réaction lorsqu'on les porte de  $t$  à  $T$ ,  $V$  est la chaleur dégagée par les composés pris après la réaction lorsqu'on les ramène de  $T$  à  $t$ ,  $\Sigma c$  et  $\Sigma c_t$  représentent respectivement les sommes des chaleurs spécifiques (atomiques en 1865 puis moléculaires en 1879) moyennes des corps primitifs, ou pour le système final, dans l'intervalle de température où aucun des corps n'éprouve de changement d'état. Berthelot signale que cette relation ne diffère de celle de Kirchhoff que par l'introduction de la chaleur spécifique définie comme étant la chaleur spécifique d'un corps dans un état déterminé (solide, liquide, gazeux) multipliée par l'équivalent.

### Le principe du travail maximum

« 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 » [22, p. XXIX]. Il fait la distinction entre les réactions exothermiques et les réactions endothermiques (termes introduits par Berthelot en 1865) : les premières sont les seules qui puissent se produire spontanément et conduire à des composés stables en dégageant de la chaleur ; 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.

On peut remarquer une ressemblance entre ce critère et celui déjà formulé par Thomsen en 1854. Berthelot n'y fera jamais référence, ce qui conduira Thomsen à publier une très vive réclamation de priorité en 1873 [20 (p. 47), 24]. Il convient de signaler que, bien que les systèmes thermodynamiques de Thomsen et Berthelot soient tous les deux basés sur la théorie mécanique de la chaleur et ont généralement beaucoup en commun, les deux chimistes diffèrent par leur point de vue sur l'atomisme. Thomsen est un défenseur de la théorie atomique de la matière, alors que Berthelot, bien que disposé à supposer que les réactions chimiques peuvent être interprétées en termes d'interactions entre particules, se refuse à les appeler atomes ou molécules qui ne sont que des constructions hypothétiques [24, 25 (p. 168)].

Mais durant cette période, la prévision de la spontanéité d'évolution d'un système chimique sur le critère de dégagement de la chaleur était en train d'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 pour conduire à une limite est en contradiction avec le principe du travail maximum. Thomsen eut la sagesse de ne pas se cramponner au principe du travail maximum qui n'était utilisé par lui que pour justifier le lien entre les affinités et les dégagements de chaleur et non pour prédire l'action chimique. Par contre, ce n'est qu'en 1894 que Berthelot admit que son principe n'était qu'approximativement vrai, sans être convaincu que l'entropie pourrait être un outil théorique supérieur à la chaleur pour la prévision des réactions chimiques. En 1883, la Royal Society of Chemistry décerna la médaille Davy à Thomsen et Berthelot pour leur contribution, comme pionniers, à la thermochimie.

### Note et références

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>).

[1] Lavoisier et Laplace utilisent un thermomètre à mercure gradué de 0 à 80 degrés, soit de la glace fondante à l'eau bouillante. Leurs mesures sont rapportées à une pression atmosphérique de référence de 28 pouces de hauteur du mercure (soit 75,80 m).

[1] Daumas M., *L'acte chimique*, Éditions du Sablon, Bruxelles-Paris, 1946.

[2] Thenard L.J., *Traité de Chimie élémentaire, théorique et pratique*, 5 tomes, Éd. Crochard et Cie, Paris (édition de 1834 sur Gallica).

[3] Mitscherlich E., Sur l'affinité chimique, *Comptes rendus mensuels de l'Académie de Berlin*, 1841, traduction dans les *Annales de chimie et de physique*, 1842, 3<sup>e</sup> série, t. 4, p. 67-76, et 1843, 3<sup>e</sup> série, t. 7, p. 5-34.

[4] Hess G.H., Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les combinaisons chimiques, Lettre de M. Hess à M. Arago, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (CRAS)*, 1840, t. 10, p. 759-763.

[5] Wurtz A., *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, Hachette, Paris, 1869, t. 1 (Gallica).

[6] Berthelot M., *La révolution chimique – Lavoisier*, Félix Alcan, Paris, 1890 (Gallica).

[7] Partington J.R., *A History of Chemistry*, vol. III, Macmillan, Londres, 1962.

[8] Lavoisier A.L., Laplace P.S., Mémoire sur la chaleur (1783), in *Œuvres de Lavoisier*, t. II, p. 283-333, Imprimerie impériale, 1862 (Gallica et [www.lavoisier.cnr.fr](http://www.lavoisier.cnr.fr)).

[9] Médard L., Tachoire H., *Histoire de la Thermochimie*, Presses de l'Université de Provence, 1994.

[10] Hess G.H., Recherches thermochimiques, Extraits du *Bulletin Scientifique* publié par l'Académie impériale des sciences de Saint-Petersbourg, 1840, t. 7, p. 257, in *Annales de Chimie et de Physique*, 1840, t. 75, p. 80-103 (Gallica).

[11] Andrews T., On the heat developed during the combination of acids and bases (1841), *The Transactions of the Royal Irish Society*, 1843, t. 19, p. 228-248. Voir *The Scientific Papers of Thomas Andrews*, P.G. Tait, A. Crum Brown (eds), Macmillan and Co., Londres, 1889 (Internet Archive).

[12] Favre P.A., Silbermann J.T., Recherches sur la chaleur dégagée pendant les combinaisons chimiques, *CRAS*, 1845, t. 21, p. 944-950.

[13] Thomsen J., *Thermochemische Untersuchungen*, 1882-1886, Barth, Leipzig, vol. 1 (archive.org).

[14] Favre P.A., Silbermann J.T., Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires, *Annales de Chimie et de Physique*, a) 1852, 3<sup>e</sup> série, t. 34, p. 357-450 (Gallica) ; b) 1853, 3<sup>e</sup> série, t. 37, p. 406-509.

[15] Favre P.A., du Queylar C., Recherches sur l'affinité chimique, *CRAS*, 1860, t. 50, p. 1150-1154 (dans cet article, du Queylar avait été renommé par erreur du Quillard, ce qui est signalé en p. 1235 du tome 50).

[16] Goupil M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique*, Éditions du Comité des Travaux Scientifiques et Historiques, Paris, 1991.

[17] Person C.-C., Recherches sur la chaleur latente de fusion, *Annales de Chimie et de Physique*, 1847, 3<sup>e</sup> série, t. 21, p. 295-335.

[18] Mayer J.R., a) Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 1842, t. 42, 2, p. 233-240 ; b) Remarks on the force of inorganic nature, *Philosophical Magazine*, 1862, t. 24, p. 371-377 (Hathitrust.org).

[19] Thomsen, J., Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems, *Annalen der Physik und Chemie*, 1853, t. 88, p. 349-363.

[20] Duhem P., *Introduction à la mécanique chimique*, G. Carré, Paris, 1893 (Gallica).

[21] Thomsen U., Die Grundzüge eines thermo-chemischen Systems, *Poggendorff's Annalen*, 1854, t. XCII, p. 34-57.

[22] Berthelot M., *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, Dunod, Paris, 1879 (Gallica).

[23] Berthelot M., Recherches de thermochimie, *Annales de Chimie et de Physique*, 1865, 4<sup>e</sup> série, t. 6, p. 290-464.

[24] Antzoulatos V., Berthelot's pathway from synthesis to thermochemistry, *Ambix* (revue de la Society for the History of Alchemy and Chemistry, SHAC), 2019, t. 66, p. 51-71.

[25] Kragh H., *Julius Thomsen: A Life in Chemistry and Beyond*, The Royal Danish Academy of Sciences and Letters, Scientia Danic, Series M, Mathematica et Physica, vol. 2, 2016.

**Alain DUMON**,  
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

\*[alain.dumon@neuf.fr](mailto:alain.dumon@neuf.fr)