

LE CONCEPT DE RÉACTION CHIMIQUE EN GESTATION

Entre les affinités électives et l'attraction universelle

Maurice Padeloup
André Laugier

Dès son élaboration en tant que science, au début du XVIII^e siècle, la chimie s'affirme comme science des réactions, plutôt que comme science de la matière qui aurait pu alors n'être qu'une branche de la physique. Ayant ensuite vigoureusement contesté les théories corpusculaires de la matière, c'est de la thermodynamique, science non newtonienne, que la chimie va tirer les lois qui régissent les réactions chimiques à l'échelle macroscopique. Cette histoire du concept de réaction chimique, tel qu'il s'est forgé lentement au cours des siècles peut être l'occasion pour le didacticien de jeter un regard récurrent sur les tâtonnements et les errements d'une pensée scientifique en gestation. Ce regard peut-il suggérer des hypothèses fructueuses pour étudier les obstacles rencontrés par les élèves ?

comme toute science la chimie s'est construite par une suite de "percées" épistémologiques qu'il est utile d'élucider

Le Siècle des Lumières est aussi 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. Mais, tout au long du XIX^e siècle, les obstacles vont se multiplier, plongeant les chimistes dans le doute et divisant leur communauté. Pour Bachelard (1) c'est cette *dialectique des obstacles épistémologiques et des actes épistémologiques* qui va permettre à la chimie d'accéder à la rationalité scientifique d'une science adulte. Nous faisons l'hypothèse que c'est dans l'étude de ces "*saccades du génie scientifique*" (2), que le didacticien pourra trouver une aide pour analyser les difficultés des élèves. Rappelons aussi que pour Bachelard (3) "*la notion d'obstacle épistémologique pouvait être étudiée dans le développement historique de la pensée scientifique et dans la pratique de l'éducation*". Plus récemment A. Kerlan (4) affirmait que c'est autour de la notion de représentation que s'organise une bonne part des convergences de la didactique des sciences et de

(1) BACHELARD G. Conférence au Palais de la Découverte (1951) citée par D. LECOURT dans *Bachelard - Epistémologie*. Paris. PUF. 1971.

(2) BACHELARD *ibidem* 1

(3) BACHELARD G. *La formation de l'esprit scientifique*. Paris. Vrin. 1938. p.17.

(4) KERLAN A. "Didactique et épistémologie : éclairages bachelardiens". *Aster* n° 5. 1987.

l'épistémologie historique restitue ses racines et son épaisseur dans le temps au "produit fini" du savoir enseigné, qu'elle rend plus tangible

l'épistémologie historique bachelardienne, soulignant aussi que c'est dans leur histoire et dans l'éducation "*que les sciences retrouvent toute une matérialité que dissimulent les formes dominantes du rationalisme*".

C'est donc une convergence d'arguments qui nous autorise à penser que les tâtonnements d'une science à ses débuts peuvent nous informer sur les difficultés rencontrées par les élèves. Si, selon la belle formule de Piaget, *comprendre c'est inventer*, il doit être utile pour la didactique de chaque discipline de savoir comment ses fondements ont pu être élaborés.

En ce qui concerne la chimie, elle se définit aujourd'hui comme **la science de la matière et de ses transformations**. Si ces deux aspects se concilient bien aujourd'hui il n'en a pas toujours été ainsi à ses débuts.

1. LE CONCEPT DE RÉACTION CHIMIQUE ET LE STATUT ÉPISTÉMOLOGIQUE DE LA CHIMIE DÉBUTANTE

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. Elles manifestent des capacités particulières d'interaction entre certaines substances, irréductibles aux lois de la dynamique des processus continus et réversibles (tels que par exemple les changements d'état).

Le problème de la nature et de l'objet (5) de la chimie se trouve alors posé.

grave dilemme pour la chimie débutante : sera-t-elle une science de la matière, ou bien une science des réactions ?

- S'agit-il d'une science de la matière qui devrait être considérée comme une branche de la physique ? 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 et de même nature.

- S'agit-il d'une science des réactions relevant d'une discipline autonome ? Cette voie est celle qui s'est affirmée en

(5) 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 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 !

chimie depuis ses débuts et qui prend en compte le caractère spécifique des réactions chimiques par rapport à l'ensemble des transformations de la matière. Cette spécificité se vérifiera tout au long du XVIII^e siècle par la publication de *tables d'affinité* toujours plus précises et plus complètes.

La chimie sera-t-elle une branche de la physique newtonienne ou une science autonome non newtonienne ? Tel est donc l'enjeu majeur qui s'impose vers les années 1800.

2. LES ÉLÉMENTS-PRINCIPES, L'AFFINITÉ ET L'ÉLÉMENT CHIMIQUE

Très tôt 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, héritées d'Empédocle, mais qui leur paraissent stables, précises et compréhensibles.

2.1. L'élément-principe à l'appui de l'affinité

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 au début du XVIII^e siècle 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 (*qui se ressemble s'assemble ...*) auquel on se réfère volontiers à cette époque. Si ces corps réagissent malgré tout c'est qu'ils échangent quelque chose de matériel.

Lors des réactions de combustion ou de calcination des métaux il y a libération d'un élément-principe : le *phlogistique*. Ce dernier s'ajoute donc aux précédents déjà classiques (soufre, sel, mercure). Avec cette théorie une bougie allumée, placée sous un vase s'éteint non par privation d'un élément aérien mais par saturation en phlogistique de l'atmosphère du vase (6).

sous les pavés
des réactions
chimiques le
sable dense de
l'"affinité"

(6) Derrière cette difficulté à interpréter correctement la combustion il y a aussi l'incapacité des premiers chimistes à concevoir l'état gazeux comme un état de la matière, et l'air comme un mélange. Cet obstacle fait partie des obstacles persistants que rencontrent tous les jeunes élèves confrontés à ce type de situation. (Voir l'article de LAUGIER et PASDELOUP dans ce numéro sur la combustion de la bougie à l'école élémentaire)

le phlogistique
comme première
théorie cohérente
de la chimie

Cette théorie a eu un très grand succès car elle permettait d'interpréter aussi bien la combustion (qui libérait du phlogistique) que la réaction inverse car on admet très tôt que le phlogistique peut simplement s'échanger au cours de certaines réactions chimiques, sans se dégager. Par exemple en calcinant un métal celui-ci perd son phlogistique (pour nous il fixe de l'oxygène) pour donner une "terre" (l'oxyde du métal). En la chauffant avec un corps réputé riche en phlogistique (du carbone) la terre (notre oxyde) fixe ce phlogistique (perd son oxygène) et redonne le métal ! (Nous parlerons aujourd'hui de réduction).

2.2. Les tables d'affinités

Les tables d'affinités qui furent élaborées au cours du XVIII^e siècle sont qualitatives, mais suffisamment explicites pour pouvoir être utilisées à la manière de nos actuelles échelles d'électronégativité par exemple. En 1718 *La table des différents rapports observés entre différentes substances* de Geoffroy 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.

Document 1

*TABLE DES DIFFERENTS RAPPORTS
observés entre différentes substances.*

Ann. de Chim. 1718, t. 2, pag. 102.

☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉
☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉	☉

- | | | | |
|------------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------------|
| ☉ Esprit acide | ☉ Terre alchémisée | ☉ Cuivre | ☉ Sulfure minéral |
| ☉ Acide du sel marin. | SM Substances métalliques | ☉ Fer | ☉ Principales ou essentielles |
| ☉ Acide nitreux | ☉ Mercure | ☉ Plomb. | ☉ Esprit de vinaigre |
| ☉ Acide vitriolique. | ☉ Règles d'Alchimie. | ☉ Etain. | ☉ Eau. |
| ☉ Solubilité fixe | ☉ Or | ☉ Zinc | ☉ Sel. |
| ☉ Solubilité volatile. | ☉ Argent | PC Pierre Calcinée. | ☉ Esprit violet Esprit acide |

Table d'affinités de Geoffroy
Mémoires de l'Académie Royale des Sciences, 1718, p.212

les tables
d'affinités
comme premier
outil de la
chimie-science
des réactions

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. 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.

2.3. L'affinité peut-elle se mesurer ?

Il y eut en outre au cours de ce même XVIII^e siècle plusieurs tentatives faites en vue de mesurer les affinités. Ceci dès 1700 où Homberg essaya de mesurer les quantités de base nécessaires 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. Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle ce fut la quantité de chaleur dégagée au cours des réactions qui fut utilisée par Thomsen entre 1850 et 1860 comme mesure de l'affinité entre les réactifs. Berthelot crut, à tort, pouvoir généraliser ces résultats en dehors des lois de la thermodynamique, sous le nom de *principe du travail maximum*.

la quantité de
chaleur n'est pas
le bon
paramètre...

2.4. Les premières lois quantitatives de la réaction chimique

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 *stœchiométrie* avec 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.

mais la loi,
générale et
abstraite, de la
stœchiométrie
des réactions
suffit pour
"équibrer les
réactions
chimiques"

Les résultats obtenus sur des composés chimiques simples permirent à Proust, élève de Rouelle comme Lavoisier, de

formuler plus clairement, vers 1808, la *loi des proportions définies* : deux corps simples se combinent toujours dans les mêmes proportions lorsqu'ils forment un même composé, lui-même défini par une composition fixe.

2.5. La dérobade de Lavoisier et l'audace de Mendeleïev

• *Le calorique se substitue au phlogistique*

Dans son célèbre *Traité élémentaire de Chimie* publié en 1789, Lavoisier 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*).

Document 2

I.		II
SUBSTANCES NON DÉCOMPOSÉES.		MISES A L'ÉTAT PAR LE CA
NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.	NOMS ANCIENS.	NOMS NOUVEAUX, OU ADOPTÉS.
1 Lumière.		
2 Calorique.	<i>Chaleur latente, ou matière de la chaleur.</i>	
3 Oxygène.	<i>Base de l'air vital.</i>	Gaz oxygène. <i>Nota. Il paroît que la lumière concourt à le mettre en état de gaz.</i>
4 Hydrogène.	<i>Base du gaz inflammable.</i>	Gaz hydrogène.
5 Azote, ou Radical azotique.	<i>Base de l'air phlogistique, ou de la moitié atmosphérique.</i>	Gaz azotique.
6 Carbone, ou Radical carbonique.	<i>Charbon pur.</i>	

Fac-similé d'une partie du tableau joint au mémoire de Lavoisier sur la nouvelle nomenclature

Pour quelle raison un scientifique aussi brillant et intrinsèque que Lavoisier a-t-il pu se contenter de substituer au *phlogistique*, qu'il avait si implacablement discrédité (7), 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. Elle *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 engage le problème de la réaction chimique dans une impasse, mais il reste suffisamment substantialiste pour ne pas abandonner la chimie à l'interactionisme radical impliqué par la mécanique newtonienne et qui subvertirait nécessairement les tables d'affinités (cf. Berthollet, 3.2).

• **Un acte épistémologique majeur :**
l'élément chimique et le tableau de Mendeleïev

En 1869, le chimiste russe affirme, à contrepied de la confusion entretenue depuis Lavoisier, la distinction entre corps simple et élément chimique. Avec Mendeleïev l'élément devient l'individualité chimique sous-jacente présente dans tous les corps de la chimie qu'ils soient simples ou composés, connus ou à découvrir. Avec son tableau périodique,

(7) Il est intéressant de rapprocher ce que disait Lavoisier pour tourner en dérision le phlogistique "*tantôt ce principe est pesant, tantôt il ne l'est pas, tantôt il est le feu libre et tantôt il est le feu combiné avec l'élément terreux, (...), tantôt il perce les pores des vaisseaux, tantôt ils sont perméables pour lui, (...), c'est un véritable protéé qui change de forme à chaque instant*" ; et ce qu'il écrivait pour présenter le Calorique : "*C'est un fluide très subtil, très élastique, qui environne de toutes parts la planète que nous habitons, qui pénètre avec plus ou moins de facilité les corps qui la composent, et qui tend, lorsqu'il est libre à se mettre en équilibre dans tous*".

Lavoisier et
l'impasse du
calorique :
un obstacle
substantialiste
délibérément
accepté

Mendeleïev réussit un coup de force exemplaire tout à fait payant pour la chimie

"loi devenue table, (...), ce n'est pas en allant au-delà de l'image ou du paysage chimique, ni en deçà, qu'auront lieu, à l'avenir les découvertes, mais à mieux scruter les lignes ou les colonnes de cette sorte de temple, où se rendent les oracles." (8)

3. LES THÉORIES CORPUSCULAIRES, L'ATTRACTION UNIVERSELLE, LES ATOMES ET LES MOLÉCULES

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.

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.

3.1. Le renouveau des conceptions corpusculaires

des modèles à particules indifférenciées qui n'excluent pas la transmutation

- 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

(8) DAGOGNET F. *Tableaux et langage de la chimie*. Paris : Seuil. 1969, p. 99.

ses cheveux (9). 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.

3.2. Les masses chimiques et les proportions continues

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, au tout début du XIX^e siècle, inventera la notion de *masse chimique*, et ira jusqu'au bout de l'option mécaniste et physicaliste que Lavoisier avait esquissée.

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 molécules, elles-mêmes variables suivant les condi-

l'erreur manifeste de l'idée de la réaction chimique conçue comme un processus continu et réversible

(9) BROAD W.J., "Sir Isaac Newton : Mad as a Hatter", *Science*, 1981, 213, p. 1341-1344.

tions 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 illusoirs, 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 aussi variable suivant les conditions de la réaction.

Berthollet développa 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, bénéficiant de l'estime de Napoléon, sa conception de la réaction chimique pesa lourdement sur l'évolution de la chimie au début du XIX^e siècle.

erreur réfutée
par Proust

C'est Proust, entre 1801 et 1808, qui réfuta méthodiquement sa *loi des proportions continues* au moyen d'analyses très soignées effectuées dans son laboratoire de Madrid sous le mécénat du roi d'Espagne.

Mais les errements de la théorie de Berthollet ont bénéficié d'une grande indulgence dans la mémoire de la communauté scientifique. En lui attribuant l'intuition des équilibres chimiques on oublie sa négation de la stœchiométrie des réactions, et on enseigne encore sous le nom de *lois de Berthollet* (réaction complète en solution si 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 combinaison et dissolution a conduit à donner son nom aux alliages et composés non-stœchiométriques, 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.

3.3. L'affirmation du concept moderne d'atome

C'est Dalton qui actualise complètement à la fois le nom et le concept d'atome.

l'atome comme
objet physique
matérialisant
chaque élément
chimique

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.

Document 3

EXPLANATION OF THE PLATES. 219

PLATE IV. This plate contains the arbitrary marks or signs chosen to represent the several chemical elements or ultimate particles.

Fig.		Fig.	
1	Hydrog. its rel. weight 1	11	Strontites - - - - 46
2	Azote, - - - - 5	12	Barytes - - - - 68
3	Carbone or charcoal, - 5	13	Iron - - - - 38
4	Oxygen, - - - - 7	14	Zinc - - - - 56
5	Phosphorus, - - - - 9	15	Copper - - - - 56
6	Sulphur, - - - - 13	16	Lead - - - - 95
7	Magnesia, - - - - 20	17	Silver - - - - 100
8	Lime, - - - - 23	18	Platina - - - - 100
9	Soda, - - - - 28	19	Gold - - - - 140
10	Potash, - - - - 42	20	Mercury - - - - 167
21.	An atom of water or steam, composed of 1 of oxygen and 1 of hydrogen, retained in physical contact by a strong affinity, and supposed to be surrounded by a common atmosphere of heat; its relative weight = 8		
22.	An atom of ammonia, composed of 1 of azote and 1 of hydrogen - - - - 6		
23.	An atom of nitrous gas, composed of 1 of azote and 1 of oxygen - - - - 12		
24.	An atom of olefiant gas, composed of 1 of carbone and 1 of hydrogen - - - - 6		
25.	An atom of carbonic oxide composed of 1 of carbone and 1 of oxygen - - - - 12		

Fac similé de la nomenclature et des poids relatifs des atomes

Extrait de : MASSAIN. *Chimie et chimistes*. Paris. Magnard. 1982. p. 151.

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 (voir le tableau ci-dessus pour la vapeur d'eau et l'ammoniac).

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 ce qu'affirme 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 lignée de la chimie des gaz brillamment engagée à la fin du XVIII^e 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.

3.4. Une hypothèse pour concilier Dalton et Gay-Lussac

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'éclaircir, les théories de la structure de la matière et celles de la réaction chimique se rejoignant harmonieusement.

un demi siècle de confusion sur le mécanisme de la réaction chimique, alors que les bonnes hypothèses ont été formulées

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 indépendamment par Ampère en 1814, restèrent complètement ignorées jusqu'en 1860 quand Canizzaro les explicita brillamment au congrès international de chimie de Karlsruhe.

3.5. L'opposition à la théorie atomique

J.B. Dumas d'abord favorable à la théorie atomique, mais 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 déniaut au niveau microscopique tout parallèle possible avec la loi des combinaisons en volume.

D'après Gay-Lussac :

1 volume d'hydrogène + 1 volume de chlore = 2 volumes de HCl.

Dans le cadre de l'hypothèse atomique de Dalton ceci se traduit par :

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

l'atome, un concept-paria pour la chimie

ce qui impliquerait que l'atome d'hydrogène et celui de chlore puisse se couper.

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 (10).

S'enfermant dans une attitude strictement positiviste, les chimistes français suivent Dumas (11) dans son refus de la théorie atomique.

Vers 1840, celle-ci 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 particulière de la matière (12).

Cette démarche conduisit à différents systèmes d'équivalents chimiques dont on ne parvint pas à tirer la bonne base, ce qui entretint une confusion croissante jusque vers 1865 où les résultats d'une grande précision obtenus par Stas stabilisèrent 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.

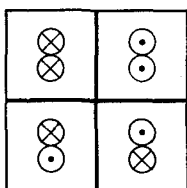
(10) "Nous établirons donc une distinction bien tranchée entre les mots atome et molécule, et cela avec d'autant plus de raison, que si jusqu'à ce jour on n'est pas parvenu aux mêmes conclusions que moi, c'est uniquement faute d'avoir établi cette distinction : un atome sera pour nous un petit corps sphéroïde homogène, ou point matériel essentiellement indivisible, tandis qu'une molécule sera un groupe isolé d'atomes, en nombre quelconque et de nature quelconque". GAUDIN A., *Annales de Chimie et de Physique*. 1833. t. LII p.113.

(11) En 1836 dans ses *Leçons sur la philosophie chimique* J.B. Dumas écrira "Que nous reste-t-il de l'ambitieuse excursion que nous nous sommes permise dans la région des atomes ? Rien, rien de nécessaire du moins. Ce qui nous reste c'est la conviction que la chimie s'est égarée là, comme toujours, quand, abandonnant l'expérience elle a voulu marcher sans guide au travers des ténèbres. (...) Si j'en étais le maître j'effacerais le mot atome de la science, convaincu qu'il va plus loin que l'expérience et jamais en chimie nous ne devons aller plus loin que l'expérience".

(12) En 1877 lors d'une controverse avec Wurtz, Berthelot taxera de "conception mystique la combinaison d'un atome avec lui-même".

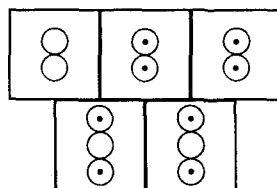
Document 4

Figure I
Chlore et hydrogène



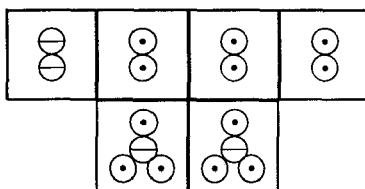
donnent gaz hydrochlorique

Figure II
Oxigène Hydrogène



Vapeur d'eau

Figure III
Azote Hydrogène



Gaz amoniac

A.-M. Gaudin, *Annales de Chimie et de Physique*, 1833, 52, 132-133.

Remarquons que Dumas rêve quand 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.

Face à l'opposition obstinée de scientifiques aussi importants que Berthelot, Ostwald, ou Mach les chimistes ne reconnurent la réalité physique des atomes qu'au moment où ils ne méritaient déjà plus leur nom !

les atomes ne
sont plus
insécables

3.6. Vers un modèle électrostatique de la structure des molécules

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 Berzélius, maître à penser universel de la chimie pendant la première moitié du XIX^e siècle, à élaborer et maintenir sa théorie électrochimique

dans l'intimité de
la matière c'est
le "tout
électrique"

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 Berzélius 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.

Mais on est encore très loin de la description moderne des molécules qui selon la théorie des orbitales moléculaires résulte des interactions mutuelles entre l'ensemble des noyaux et l'ensemble des électrons (13).

4. LA RÉACTION CHIMIQUE : ÉNERGIE LIBRE, POTENTIEL CHIMIQUE, DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE

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.*

Dans la deuxième moitié du XIX^e 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 XX^e 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 cepen-

la réaction
chimique est régie
par les "fonctions
d'état" de la
thermodynamique
elle se conçoit
donc d'abord
et presque
uniquement
à l'échelle
macroscopique

(13) PASDELOUP M. "Historique de la notion de liaison chimique".
L'Actualité Chimique, 1986, (8), p. 31-35.

au niveau
microscopique,
il n'y a que des
interactions entre
"cœurs"
atomiques positifs
et électrons

dant 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 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 10^{15}) 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 minima 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 !

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.

La vitalité de ce concept et sa 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. Comme le signalait déjà Boerhaave (14) au début du XVIII^e siècle, c'est cette spécificité et cette dualité qui en font "*une science difficile à enseigner*".

(14) Boerhaave cité par Bachelard dans *La formation de l'esprit scientifique*, p. 244.

CONCLUSION

Nous avons suivi l'élaboration du concept de réaction chimique depuis que la chimie fonctionne en tant que science. Là comme ailleurs il apparaît clairement qu'il faut renoncer au mythe d'une science construite linéairement, avec la logique et la rigueur du savoir accompli. Les meilleures contributions n'ont pas été que positives, des percées géniales ont été ignorées sinon refusées.

Nous avons rappelé au début de cet article quelques-uns des arguments qui peuvent amener le didacticien à s'intéresser à l'histoire de sa discipline.

Les travaux menés en didactique de la chimie ces dernières années ont permis de repérer des obstacles auxquels se heurtent les élèves et les étudiants. À la suite de notre étude il paraît intéressant de noter les convergences très fortes entre certains de ces obstacles et les difficultés qu'ont dû vaincre les chimistes.

des obstacles
substantialistes et
mécanistes...

- Qu'il s'agisse d'obstacles d'ordre substantialiste : reconnaissance de l'état gazeux comme état de la matière (15), prise en compte de l'air dans les combustions (16), substantialisation de la chaleur et de la lumière (17), structure continue de la matière (18).

- Qu'il s'agisse d'obstacles d'ordre mécaniste : distinction entre atome et molécule, passage du microscopique au macroscopique, fonctionnement du modèle particulaire de la matière (19).

Dans l'obstacle substantialiste si on ne perçoit pas l'objet, on ne voit pas non plus sa fonction. Dans l'obstacle mécaniste l'objet est bien perçu mais on ne prend en compte qu'un nombre limité de degrés de liberté.

(15) SÉRÉ M.G. *Les conceptions de l'état gazeux chez les enfants de 11 à 13 ans*. Thèse de doctorat d'état. Paris. 1985.

(16) MARESCOT R. (1976). *Les combustions*. Rapport interne INRP.
MÉHEUT M. (1982). *Combustions et réactions chimiques dans un enseignement destinés à des élèves de sixième*. Thèse de troisième cycle. Université de Paris VII.

(17) Recherches non publiées de ANDERSON et RENSTRÖM (1981, 1988). Résultats cités dans RENSTRÖM L., ANDERSON B. et MARTON F. "Students' Conceptions of Matter". *Journal of Educational Psychology*. 1990, Vol. 82, 555-569.

(18) NAKHLEL M. 1992. "Why some students don't learn chemistry ?" *Journal of Chemical Education*. Vol. 69, Number 3. p. 191- 196.

(19) NOVICK S. & NUSSBAUM J. (1981) "Pupil's understanding of the particulate nature of matter. A cross-age study". *Science Education*, 62, p. 273-281.

BEN ZVI, EYLON, et SILBERSTEIN. (1982). "Student conceptions of gas and solid. Difficulties to function in a multi-atomic context". Paper presented in *NARST conference*.
ANDERSON B. "Pupil's Conceptions of Matter and its transformations (age 12 - 16)". *Studies in Science Education*, 18. (1990).

... persistants

Les objets de la chimie étant à la fois substantiels et fonctionnels nous comprenons mieux les insuffisances et les difficultés rencontrées par les chimistes et les élèves pour faire fonctionner le modèle particulaire de la matière.

Même si les situations (contexte historique, social, cognitif) ne sont pas les mêmes il apparaît nettement que certains **obstacles sont majeurs et persistants**. Il y a là pour le didacticien de la chimie un champ d'investigation prometteur car, comme le souligne J.L. Martinand (20), qu'il s'agisse des élèves ou des chimistes "*dans les deux cas leur franchissement est un changement de conception.*"

Maurice PASDELOUP
Chimie physique moléculaire,
Histoire et Philosophie des Sciences
LEMME
Université Paul Sabatier
Toulouse
André LAUGIER
Sciences physiques
IUFM d'Aquitaine
Bordeaux

BIBLIOGRAPHIE

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

BERGMAN T., *Opuscules chimiques et physiques*, traduits par Guiton de Morveau, Dijon, 1780.

DUMAS J.-B., *Leçons sur la philosophie chimique*, 1836.

GAUDIN A.-M., *Annales de Chimie et de Physique*, 1833, p. 52, 132-133.

GOUPIL M., *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, Éditions du C.T.H.S., 1991.

GUEDON 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, 1952.

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

PRIGOGINE I. ET STENGERS I., *La Nouvelle Alliance*, NRF-Gallimard, Paris, 1979.

(20) MARTINAND J.-L. "Histoire et didactique de la physique et de la chimie : quelles relations ?" *Didaskalia*, n° 2. 1993.