

Prévoir les réactions chimiques : un problème controversé au XIX^{ème} siècle

Par **Vangelis ANTZOULATOS**

Laboratoire SCité, Université Lille 1

L'essor de la chimie organique au XIX^{ème} siècle ouvre la voie à d'innombrables possibilités : la création de nouvelles molécules éveille de nouveaux espoirs et l'industrie chimique naissante devient un enjeu majeur pour des nations comme la France, l'Angleterre et l'Allemagne. On comprend dès lors que la question de la prévision des transformations chimiques soit au cœur des débats de l'époque. Retour sur une controverse...



Duhem contre Berthelot : une nouvelle version de David contre Goliath ?

À quelle condition une réaction chimique est-elle possible ? Lorsqu'en 1879 Marcellin Berthelot (1827-1907) énonce son « principe du travail maximum », il pense avoir apporté la réponse définitive à cette question : une réaction est *spontanée* (elle se produit

d'elle-même) si elle dégage de la chaleur. Quinze années de travail acharné auront été nécessaires pour aboutir à ce résultat. Quinze années, et une impressionnante quantité de résultats expérimentaux obtenus au laboratoire du Collège de France, à l'aide du fameux calorimètre auquel le nom de Berthelot reste encore aujourd'hui attaché... Ce travail donnera lieu à la publication de deux cents mémoires entre 1864 et 1879 ! À son ami Renan, il fait part de sa mélancolie de voir ainsi terminée son œuvre et confie : « Maintenant, il va falloir regarder le terme de la vie, élever ses enfants, les établir, et puis s'en aller ».

Cinq années suffiront à ruiner l'espoir de Berthelot de voir son principe rejoindre la loi de gravitation de Newton au panthéon des principes universels. En 1884, un jeune normalien de vingt-trois ans, Pierre Duhem (1861-1916), soumet une thèse dans laquelle il applique à la chimie une nouvelle théorie, développée par l'américain Gibbs. Le système de Berthelot est dynamité par les fondations. Duhem y réfute implacablement le principe du travail maximum, montrant que sa théorie trouve un meilleur accord avec les résultats expérimentaux. Berthelot profitera de sa position dans les institutions pour organiser la riposte. En 1884, il est un homme de pouvoir et un véritable héros républicain. Titulaire d'une chaire au Collège de France, membre de l'Académie des Sciences, inspecteur général de l'instruction publique, il est également sénateur inamovible depuis 1881 (ajoutons qu'il sera inhumé au Panthéon et qu'un deuil

national sera proclamé à sa mort). Il parvient facilement à convaincre le jury de thèse de Duhem de lui refuser de soutenir. Une longue controverse s'ensuit par journaux interposés, et on imagine sans peine la haine farouche que les deux hommes nourriront l'un pour l'autre.

L'histoire ainsi racontée séduit par ses atours romanesques. Nous penchons spontanément pour David contre Goliath, pour le jeune débutant qui ose affronter le mandarin au prix de sa carrière, et fait surgir la vérité au terme d'un combat contre une théorie erronée... Or, voilà précisément le piège que l'historien doit éviter. La dramaturgie doit laisser place à une analyse froide, dégagée de tout jugement de valeur. Que signifie la controverse entre Duhem et Berthelot ? Quels enseignements pouvons-nous en tirer ? Et, d'abord, que nous dit *réellement* le principe du travail maximum ?

Le principe du travail minimum et son dépassement

Prenons un exemple. Lorsqu'un objet en fer se trouve au contact de l'air, il se forme inexorablement une couche de rouille à sa surface. On dit que la corrosion du fer est une réaction *spontanée*. Par ailleurs, un dégagement de chaleur accompagne cette réaction : elle est *exothermique*. Berthelot relie ces deux observations en utilisant le concept d'*énergie* : le système chimique que le fer forme avec l'air possède plus d'énergie que la rouille. Lors de la réaction, une partie de l'énergie initiale a donc « disparu »... pour se retrouver dans les corps environnants sous forme de chaleur. En d'autres termes, une partie de l'énergie chimique du système (fer + air) a été convertie en énergie thermique. La diminution d'énergie, pour passer du fer à la rouille, constituerait donc le « moteur » de la réaction chimique. D'où l'utilisation du calorimètre pour la quantifier.

Dès lors, on comprend que, pour Berthelot, une réaction spontanée est une réaction qui dégage de la chaleur. Nous utilisons ce type de réaction pour nous chauffer (la combustion du bois, par exemple, est une réaction similaire à la corrosion du fer), mais nous pouvons encore convertir l'énergie chimique en d'autres formes d'énergie : énergie électrique (à l'aide d'une pile par exemple), énergie mécanique (la contraction musculaire est due à une forme de combustion des aliments

que nous avons consommés), ou encore énergie lumineuse (les lucioles produisent de la lumière à partir d'une réaction chimique spontanée). À l'inverse, certaines réactions ne sont pas spontanées. Du minerai de fer ne se transformera jamais de lui-même en fer, nous dit Berthelot, car il possède moins d'énergie que le fer. Une telle transformation doit donc être *provoquée*, en fournissant au minerai la différence d'énergie, à l'aide d'un agent extérieur (une pile, par exemple, ou encore une source de chaleur). Pour Berthelot, une réaction chimique qui absorbe de la chaleur est donc forcément une réaction provoquée. L'intérêt du principe ainsi posé est qu'il permet de prévoir *a priori* la possibilité d'une réaction chimique. En fin de compte, Berthelot réalise un vieux rêve des chimistes : celui de faire de leur art une science prédictive, ce que Newton avait réussi en physique avec la loi de la gravitation universelle.

C'est alors qu'un physicien allemand, Rudolf Clausius, entre en scène. Il montre, vers 1865, que le concept d'énergie ne permet pas de prévoir l'évolution du monde, et plus particulièrement celle d'un système chimique. Clausius introduit un autre concept, aussi fondamental que l'énergie, qu'il nomme *entropie*, dont nous dirons, pour aller vite, qu'il fournit une mesure du désordre à l'échelle moléculaire (le mouvement aléatoire de molécules correspond par exemple à une forme de désordre). Et il énonce la loi fondamentale selon laquelle une transformation est spontanée à condition qu'elle augmente l'entropie de l'univers. Traduire : un processus (chimique par exemple) n'est possible que s'il est générateur de désordre.

Josiah Willard Gibbs sera le premier à saisir les conséquences de cette loi pour l'étude des réactions chimiques. En 1876, il affirme que deux paramètres doivent être pris en compte pour prévoir la possibilité d'une réaction : d'une part, la variation d'énergie (conformément à la loi de Berthelot) ; d'autre part, et c'est là que se situe la nouveauté, la variation d'entropie du système. Il introduit alors une fonction appelée *énergie libre* qu'il définit comme suit :

Énergie libre = énergie totale - (entropie × température)

Le moteur de la réaction chimique ne serait donc pas la diminution de l'énergie totale, comme Berthelot le pensait, mais la diminution de l'énergie libre. Par suite, une réaction chimique peut être spontanée et absorber de la chaleur. On peut par exemple obtenir des mélanges réfrigérants à partir de certains sels qui ont la particularité de se dissoudre spontanément dans l'eau en absorbant de la chaleur. Certes, l'énergie totale du système augmente lors de la dissolution

puisque de la chaleur est absorbée. Mais, malgré cela, l'énergie libre diminue ! En effet, le sel se dissémine dans l'eau de manière aléatoire, ce qui augmente le désordre, donc l'entropie... Celle-ci l'emportant sur l'augmentation de l'énergie totale, on aboutit donc bien à une diminution de l'énergie libre : la réaction est bien spontanée !

La théorie de Gibbs est incontestablement un progrès par rapport au système de Berthelot. Pourtant, son succès ne fut pas immédiat. Il faut dire que les chimistes de l'époque étaient peu nombreux à comprendre les subtilités mathématiques qu'elle mobilisait, et voyaient mal comment l'appliquer au laboratoire. C'est ici que Duhem intervient. Dès sa scolarité au collège Stanislas, celui-ci acquiert une solide formation en mathématiques, et l'un de ses professeurs lui fait connaître la théorie de Gibbs, dont il saisit immédiatement l'importance. Il décide d'en faire l'objet de sa thèse et montre, à partir d'exemples précis, comme la réaction d'estérification, comment la théorie de Gibbs peut être avantageusement substituée à la théorie de Berthelot. Avec les conséquences que l'on sait pour sa carrière...

Ainsi évolue la science...

Si l'histoire des sciences était un tribunal, force nous serait de constater que les preuves accablent l'accusé Berthelot. Mais, tel n'est pas le cas : élaborer une nouvelle théorie ne consiste pas, le plus souvent, à détruire la précédente, mais à y apporter pour l'améliorer ou la mettre sur d'autres voies. Dans le cas développé dans cet article, Berthelot a réalisé un immense travail expérimental pour pouvoir proposer une première théorie de l'évolution des systèmes chimiques... Duhem l'a corrigée en s'appuyant sur la théorie de Gibbs. La science est un processus collectif, ce qui n'empêche pas, au contraire, les controverses, parfois très vives, entre les hommes. Du reste, des facteurs extra-scientifiques, idéologiques ou psychologiques viennent souvent renforcer l'opposition entre les protagonistes. Ici, Berthelot, homme de gauche, libre penseur, et Duhem, catholique, proche de l'action française, avaient d'emblée toutes les raisons de se détester... Duhem dut passer une autre thèse pour entrer dans l'enseignement supérieur. Il y sera toujours tenu loin de la capitale : il exercera à Lille, puis à Bordeaux. Au début du XX^{ème} siècle, il fut un opposant acharné de la physique moderne naissante, défendant alors les positions traditionalistes de bien des physiciens de l'époque. ■