

1985  
Le Chatelier souhaitait que la chimie fût fondée sur des « principes » tout à fait généraux.

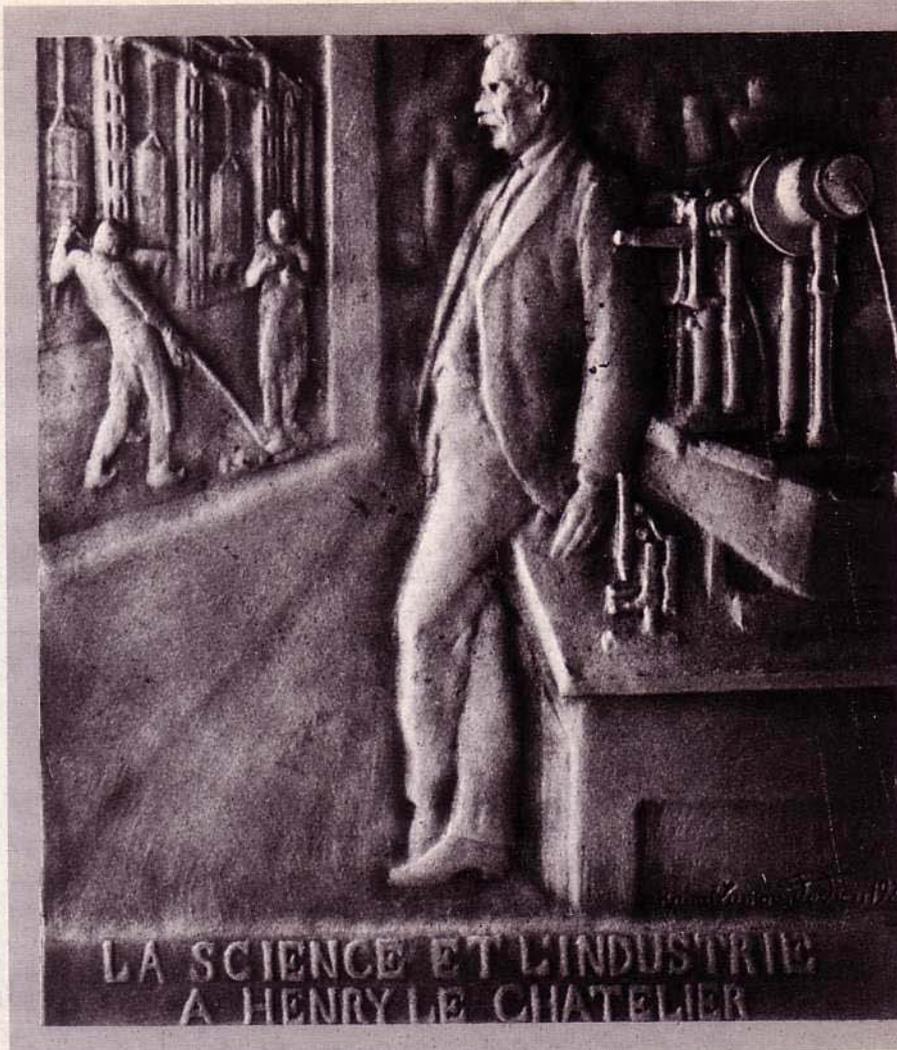
## Le Chatelier et la loi des équilibres chimiques

En 1884, le chimiste français Henry-Louis Le Chatelier (1850-1936) proposait une loi fondamentale de la chimie qui contribuait à faire de cette dernière une science théorique : la *loi des équilibres chimiques*<sup>(1)</sup>. Elle stipule que, lorsqu'un état d'équilibre chimique est modifié par une action sur l'un de ses facteurs (température, pression, condensation), la déformation du système se fait dans un sens tel qu'elle tend à contrarier la modification initiale. Cette loi était en fait énoncée en forme de *principe*, dans le même sens où l'on parle de principes de la mécanique ou de la thermodynamique. C'est d'ailleurs en se référant aux fondements théoriques de la mécanique, acquis de longue date, et de la thermodynamique, tout juste constituée, que des chimistes importants comme le Hollandais J.H. van't Hoff, l'Américain J.W. Gibbs, Le Chatelier lui-même et d'autres furent conduits à parachever la formalisation théorique de la chimie.

Celle-ci était encore très souvent considérée par les chimistes eux-mêmes (particulièrement en France) comme une science essentiellement empirique. La formulation de la loi, ou du principe, de Le Chatelier représente un moment particulièrement significatif de ce processus de théorisation. On peut y voir « sur le vif » comment le rapprochement de faits de nature très différente suggère l'énoncé d'une loi, moyennant des présupposés théoriques sur la nature des phénomènes et de la science considérée; et comment cette loi est ensuite érigée en principe fondamental, organisateur d'une théorie formalisée qui permet de calculer et de prédire des phénomènes nouveaux. Dans ce cas précis, il en résulta l'ouverture d'un vaste champ de recherches expérimentales, avec notamment d'importantes applications dans le domaine industriel.

### Les origines de la notion d'équilibre chimique.

L'équilibre était une notion d'origine mécanique; rien n'assurait *a priori* qu'elle pouvait s'appliquer au cas des réactions chimiques. On savait qu'il existait en chimie des réactions incomplètes, dans lesquelles la transformation des corps initiaux en produits finaux s'arrêtait avant l'épuisement des corps en présence. A titre d'exemple, citons la dissociation des sels, ou encore l'éthérification, dans laquelle un alcool et un acide se transforment en un éther et de l'eau. Dans les cas



évoqués, c'est l'existence de la réaction inverse, faisant équilibre à la première, qui limite la réaction; mais, dans d'autres réactions (par exemple, la carbonisation de la chaux), la limitation intervient pour d'autres raisons, un peu comme la viscosité ou les frottements interdisent la réversibilité de certains mouvements en mécanique. Il fallut du temps pour que les chimistes réussissent à expliciter les conditions de l'équilibre et tout d'abord à constater l'existence de celui-ci. Il semblait, en effet, que le propre des phénomènes chimiques par rapport aux phénomènes physiques était de ne pas être réversibles; la réversibilité est entendue ici dans le sens de l'existence de transformations inverses dans des conditions appropriées de température et de pression, par exemple dans le cas de la fusion. On pensait que la combustion des gaz n'était pas réversible; et les industriels s'efforçaient d'améliorer le rendement des hauts fourneaux en augmentant leur hauteur, pensant pallier ainsi le caractère limité de la combustion.

C'est le chimiste Jean-Baptiste Dumas qui remarqua le premier, à propos des doubles décompositions salines, que des réactions chimiques incomplètes pouvaient résulter d'un équilibre entre des

réactions chimiques inverses l'une de l'autre<sup>(2)</sup>. Les premières études expérimentales sur de tels équilibres furent effectuées par Marcellin Berthelot dès 1862<sup>(3)</sup>. Mais c'est à Henri Sainte-Claire Deville que l'on doit une première généralisation de la notion d'équilibre chimique comme relative à tous les corps<sup>(4)</sup>. En 1857, il avait découvert la dissociation des composés chimiques par la chaleur et leur recombinaison à basse température. Avant lui, les équilibres chimiques étaient restreints à un domaine limité de phénomènes. Mais, en opérant un rapprochement entre les transformations physiques et chimiques des corps, Sainte-Claire Deville émit l'idée que toutes les réactions chimiques pouvaient être réversibles dans des conditions bien précises de température et de pression. Ce faisant, il était conduit à admettre qu'il n'y a pas de différence fondamentale entre les phénomènes physiques et chimiques ni entre les lois qui les régissent.

J. Willard Gibbs s'inspira ensuite de ces considérations pour appliquer en 1876 les résultats de l'énergétique de Rankine à l'énergie chimique; et la science récente qu'était la thermodynamique apparut comme susceptible de s'appliquer aux problèmes des équilibres chimiques. Mais

CHIMIE GÉNÉRALE. — *Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques.*  
Note de M. H. LE CHATELIER, présentée par M. Daubrée.

« Dans un travail récent sur les équilibres chimiques, M. Van't Hoff a montré que la plupart de leurs lois expérimentales pouvaient être résumées dans l'énoncé suivant :

» *Tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur* <sup>(1)</sup>.

» Il m'a semblé que cette loi pouvait être généralisée encore en étendant à la condensation ce qu'elle dit de la température; qu'on pouvait, de plus, lui donner une forme identique à celle des lois de tous les équilibres qui produisent un travail mécanique par leur déplacement et qui dépendent, par suite, du théorème de Carnot. L'énoncé que je propose fait rentrer les phénomènes chimiques réversibles dans la classe des phénomènes réciproques, à laquelle M. Lippmann <sup>(2)</sup> a récemment rattaché les phénomènes électriques réversibles.

» *Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures, qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.*

» *Ces modifications sont généralement progressives et partielles.*

*Le chimiste français Le Chatelier (1850-1936) souhaitait que la chimie fût fondée sur des principes aussi généraux et aussi solides que ceux de la mécanique et de la thermodynamique. C'est en 1884 qu'il formula sa « loi des équilibres chimiques », qui avait l'avantage de rendre compte d'un grand nombre de phénomènes chimiques. Comptes rendus de l'Académie des sciences 1884. (Clichés J.-L. Charmet.)*

ces derniers étaient encore abordés de manière spécifique et les conditions précises du traitement théorique n'étaient pas encore complètement dégagées.

#### Les voies de la généralisation.

Ce sont justement les travaux de Le Chatelier qui permirent de pousser la généralisation entrevue en l'étendant aux équilibres pris dans toute leur généralité. En spécifiant les facteurs précis de l'équilibre, ils rendirent possible le traitement théorique par la thermodynamique. Deux circonstances lui préparèrent le chemin. D'une part, le physicien luxembourgeois Gabriel Lippmann venait de montrer la « réciprocité » des phénomènes électriques : la force électromotrice se transforme de façon réversible en forces magnétique, mécanique, etc. Il proposait une règle simple donnant le sens dans lequel s'effectuait le phénomène : « Ce sens, écrivait-il, est toujours tel que le phénomène réciproque tende à s'opposer à la production du phénomène primitif » (la loi de Lenz de l'induction rentre dans cette règle). D'autre part, le chimiste Jacobus Henrikus van't Hoff venait d'énoncer la loi du déplacement thermique des équilibres chimiques (ou principe de

l'équilibre mobile), selon lequel « tout équilibre entre deux états différents de la matière (systèmes) se déplace par un abaissement de la température vers celui des deux systèmes dont la formation développe de la chaleur » <sup>(5)</sup>.

C'est cette dernière loi que Le Chatelier se propose de généraliser en 1884 dans une note à l'Académie des sciences : « Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques » <sup>(1)</sup>. Il le fait dans deux directions. Tout d'abord il l'étend à la considération d'autres facteurs de l'équilibre que la seule température, c'est-à-dire à la pression et à la concentration. Pour chacun de ces facteurs, il la précise en abordant le cas des parties de système au sein d'un système global; puis il en étend la formulation aux transformations physiques comme la fusion, les transformations dimorphiques (correspondant à une modification des propriétés physiques d'un solide, par exemple de sa structure cristalline) ou la dissolution. Ayant procédé à cette extension « en largeur », il propose ce qu'on peut appeler une généralisation « en profondeur », qui unifie les phénomènes de l'équilibre en les soumettant aux mêmes lois. Il s'agit, selon ses propres termes, de donner à cette loi « une forme identique à

celle des lois de tous les équilibres qui produisent un travail mécanique par leur déplacement ».

#### La loi de l'opposition de la réaction à l'action.

La première formulation de la loi de Le Chatelier sur les équilibres chimiques (1884) s'énonce ainsi : « *Tout système en équilibre chimique stable soumis à l'influence d'une cause extérieure qui tend à faire varier soit sa température, soit sa condensation (pression, concentration, nombre de molécules dans l'unité de volume) dans sa totalité ou seulement dans quelques-unes de ses parties, ne peut éprouver que des modifications intérieures qui, si elles se produisaient seules, amèneraient un changement de température ou de condensation de signe contraire à celui résultant de la cause extérieure.* » L'auteur proposait à l'appui de son énoncé plusieurs exemples de transformations de systèmes chimiques à partir de l'état d'équilibre. La plupart de ces exemples étaient bien connus. Mais la nouveauté était de les mettre ensemble, de les considérer comme des cas particuliers d'une même loi générale, applicable indistinctement aux propriétés physiques ou chimiques; par là-même, le champ des transformations chimiques susceptibles d'être étudiées sous l'angle de l'équilibre était considérablement accru.

C'est ainsi, expose Le Chatelier, qu'en chauffant un corps ou un système de corps chimiques en présence, on peut provoquer des phénomènes de fusion ou d'évaporation ou obtenir des effets comme la polymérisation, les dissociations, les dissolutions des sels ou aussi bien leur cristallisation (dans les cas où leur solubilité décroît avec la température) : tous ces phénomènes sont *endothermiques*. Par *condensation* à température constante, on peut provoquer la fusion de la glace, la solidification de la paraffine, certaines transformations dimorphiques (celle de l'iodure d'argent par exemple), des recombinaisons de produits dissociés (comme ceux du gaz carbonique), tous phénomènes qui tendent par eux-mêmes à diminuer cette condensation. La loi est énoncée non seulement pour des systèmes pris en totalité mais également pour des parties de systèmes; et il est possible d'établir une relation entre la modification de l'ensemble d'un système et celle de ses parties. « Les modifications de l'équilibre sont totales quand elles peuvent se produire sans altérer la condensation de chacune des parties du système tout en altérant la condensation de l'ensemble du système. »

La formulation de la loi des équilibres chimiques est parachevée par la remarque selon laquelle « les modifications de l'équilibre sont nulles quand elles ne peuvent pas produire d'effet analogue à celui de la cause extérieure », conclusion étayée également sur des exemples

(1) H. Le Chatelier, « Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques », *Comptes rendus*, 99, 786, 1884.

(2) J.-B. Dumas, *Leçons de philosophie chimique*, Hauman, Bruxelles, 1839 (reprod. en fac-simile, Culture et Civilisation, Bruxelles, 1972).

(3) M. Berthelot et L. Péan de Saint-Gilles, « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers », *Annales de chimie et de physique*, 3<sup>e</sup> série, t. 65, 385, 1862; t. 66, 5, 1862; M. Berthelot et A. de Fleurieu, « Décomposition des éthers par les alcalis anhydres », *ibid.*, t. 68, 77, 1863.

(4) H. Sainte-Claire Deville, *Leçons sur la dissociation*, 1864.

(5) G. Lippmann, « Principe de la conservation de l'électricité », *Annales de chimie et de physique*, 5<sup>e</sup> série, t. 24, 145 p. 172, 1881; J.-H. van't Hoff, *Études de dynamique chimique*, Müller, Amsterdam, 1884.

connus. Ce qui frappe et ce qui fait la nouveauté et l'importance du principe de Le Chatelier, c'est son caractère systématique, exprimé de manière presque axiomatique.

Il avait d'ailleurs en vue une telle formulation axiomatique; peu après, il baptisa la loi des équilibres chimiques « loi d'opposition de la réaction à l'action », lui donnant ainsi une forme rappelant les principes de la mécanique. Il la reformula d'une manière plus simple et lapidaire en 1888, dans un exposé de synthèse de ses « recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques »<sup>(6)</sup> : « *Tout système en équilibre chimique éprouve, du fait de la variation d'un seul des facteurs de l'équilibre, une transformation dans un sens tel que, si elle produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré.* »

Entre-temps, Le Chatelier s'était efforcé de préciser les facteurs de l'équilibre chimique (température, pression, concentration, force électromotrice) et d'éliminer les éventuelles conditions qui n'ont aucune influence (comme les actions « de présence » des catalyseurs, qui étaient parfois invoquées, à tort). Une formalisation mathématique de la loi des équilibres chimiques était dès lors possible, à l'aide de la thermodynamique. Le Chatelier s'attacha au calcul des conditions d'équilibre en faisant intervenir les chaleurs latentes de réaction et il rejoignait ainsi les travaux théoriques de van't Hoff et de Gibbs<sup>(6,7)</sup>. On était dès lors en mesure de faire des prédictions parfois très précises sur des états d'équilibre non encore observés, voire sur des états dont on n'aurait jamais pu soupçonner autrement qu'ils fussent possibles. Tout au long de sa vie, Le Chatelier publia des articles pour confirmer ou préciser sa loi.

#### **La chimie théorique selon Le Chatelier.**

Dans sa démarche, Le Chatelier était guidé par un projet spécifique relatif à la science chimique. Ce projet, tributaire de ses conceptions épistémologiques sur la science en général, visait à établir la chimie sur des fondements aussi solides que la physique, voire à la rattacher fondamentalement à cette dernière qui représentait alors le modèle des sciences théoriques. Cette préoccupation devait servir de fil conducteur à sa riche activité scientifique, qui couvrit une vaste partie de la chimie, de l'étude du grisou à la métallurgie. Signalons au passage qu'il s'occupa aussi bien de la science fondamentale que de ses applications industrielles. Mais, bien qu'il fût un expérimentateur, Le Chatelier ne s'attachait pas à produire à tout prix de nouveaux composés chimiques; il critiquait d'ailleurs cette pratique qui conduisait souvent à des résultats erronés ou à accroître les connaissances simplement empiriques. Les faits expérimentaux qui l'inté-

ressaient étaient ceux qui pouvaient nous apprendre quelque chose sur le plan de la théorie. Pour bien comprendre le sens de la démarche de Le Chatelier, ce point est essentiel. Les lois fondamentales de la chimie étaient en effet celles de la mécanique chimique; et il estimait que cette dernière s'était essentiellement développée, comme la majeure partie de la physique, par des considérations théorico-mathématiques et non pas empiriques<sup>(8)</sup>. La mécanique chimique, inaugurée par Berthollet, était la théorie des réactions chimiques, constituée sur le modèle de la mécanique. Certains de ses promoteurs, comme Marcellin Berthelot, étaient partisans d'une explication en termes d'actions moléculaires. D'autres, parmi lesquels Le Chatelier, préféraient une interprétation fondée sur le principe de Carnot.

Aux yeux de Le Chatelier, la mécanique chimique constituait une révolution de la chimie aussi importante que celle de Lavoisier; elle impliquait d'ailleurs une transformation corrélative de l'enseignement de la chimie, à laquelle il s'employa comme professeur à la Sorbonne, et dont témoignent ses cours publiés. Il s'agissait de dépasser les faits particuliers pour accéder aux lois générales, comme en physique, mais sans toutefois imiter intégralement cette dernière, puisque la chimie se trouvait dans un état moins avancé<sup>(9)</sup>. Pierre Duhem, qui fut également physicochimiste et travaillait sur un

(6) « Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques », 1888.  
(7) « Sur les lois numériques des équilibres chimiques », *Comptes-rendus*, 101, 1005, 1885;  
« Applications des lois numériques des équilibres chimiques à la dissociation de l'hydrate de chlorure », *Comptes-rendus*, 101, 1484, 1885; etc.

terrain voisin<sup>(10)</sup>, disait de Le Chatelier que ses travaux étaient « excessivement importants » et inauguraient « la dynamique chimique »<sup>(11)</sup>. L'analogie avec la dynamique était en fait revendiquée par Le Chatelier lui-même, qui déclarait : « En chimie comme en mécanique, l'étude du mouvement, de la déformation d'un système, peut être ramenée à l'étude de l'équilibre. Tout système hors d'équilibre se déplace pour arriver à une position d'équilibre stable. Connaissant les conditions de l'équilibre, nous pouvons prévoir immédiatement le sens du déplacement d'un système quelconque »<sup>(9)</sup>.

L'étude des travaux de Le Chatelier montre combien la mécanique représentait pour lui le paradigme fondamental, dans la mesure où ce que l'on obtient pour la chimie, en suivant cette voie, ce sont, comme en mécanique, des lois d'une « rigueur absolue ». Dans la perspective inductiviste qui est la sienne, la mécanique chimique doit abstraire ses lois des corps particuliers, de la même façon que la mécanique abstrait ses notions à partir des lois expérimentales. La considération de l'équilibre en mécanique conduit à énoncer que « deux forces égales à une troisième sont égales entre elles et réciproquement »; une formulation analogue, obtenue par extension de cette règle de la mécanique à la chimie, peut être proposée (loi de « l'équivalence ») : « Deux éléments équivalents dans un

système chimique, c'est-à-dire qui peuvent se substituer l'un à l'autre sans altérer l'état d'équilibre de ce système, seront encore équivalents dans tout autre système chimique, et de plus se feront mutuellement équilibre s'ils sont opposés l'un à l'autre, et réciproquement ». Les lois qui gouvernent les proportions des corps entrant en réaction établissent entre les déplacements chimiques de ces corps des liaisons semblables à celles des systèmes mécaniques<sup>(6)</sup>. La volonté de parallélisme est ici frappante.

La philosophie de la chimie théorique selon Le Chatelier, toutefois, ne va pas jusqu'à épouser le paradigme mécaniste dans toute son extension, comme le faisaient les partisans des théories moléculaires. Comme son collègue Duhem et comme toute l'école des « énergistes », il récusait les modèles « explicatifs » de l'atomisme. La théorie physique des phénomènes chimiques, c'était, pour lui, la thermodynamique et elle seule; elle permettait le calcul des seules quantités qu'il est légitime de considérer. En fait, influencé dès sa jeunesse par le positivisme d'Auguste Comte, Le Chatelier ne devait jamais (il est mort en 1936) accepter les modèles atomiques; il rejetait également ce qu'il appelait non sans quelque mépris les inventions de la « physique moderne », c'est-à-dire la relativité et les quanta.

Michel Paty

## Pour en savoir plus

Principaux ouvrages de H.L. Le Chatelier (1850-1936) :

● « Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques », *Annales des Mines*, 8<sup>e</sup> série, Mémoires, t. 13, Paris, p. 157, 1888.

● *Leçons sur le carbone, la combustion, les lois chimiques*, Dunod Hermann, Paris, 1908.

● *Lois générales de la chimie*, résumé du cours professé à la Sorbonne, rédigé par H. Weiss, Courtier, Paris, 1922.

● *La science et l'industrie*, Flammarion, Paris, 1925.

Etudes sur H.L. Le Chatelier :

● François Le Chatelier, *Le Chatelier (Henry), un grand savant d'hier, un précurseur. Sa vie, son œuvre, son temps*, éd. S. Le Chatelier, Paris, 1968.

● *Mélanges Henry Le Chatelier, discours prononcés à la séance solennelle à la Sorbonne le 24 avril 1937, organisée par l'Académie des sciences*, Gauthier-Villars, Paris, 1937.

● Henry M. Leicester, « Le Chatelier, Henry Louis », in Ch. Gillispie (ed.), *Dictionary of scientific biography*, Scribner's sons, vol. VIII, p. 116, 1973.

● Pierre Pascal, « Notice sur la vie et les travaux de Henry Le Chatelier (1850-1936) », *Bulletin de la Société chimique de France*, 5<sup>e</sup> série, t. 4, p. 1557, 1937.

● *Revue de métallurgie*, numéro spécial « A la mémoire de Henry Le Chatelier 1850-1936 », 34, 1, 1937.

(Ces deux dernières références contiennent une bibliographie détaillée des travaux de Le Chatelier).

(8) « De l'influence des spéculations mathématiques sur le progrès de la chimie », *Chimie et industrie*, 3, 555, 1921.

(9) *Leçons sur le carbone*, préface.

(10) Duhem publia en 1886 un ouvrage sur *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique* et, en 1902, *Thermodynamique et chimie*.

(11) Ces propos, datant de 1895, sont rapportés par Emile Jouguet dans « La combustion des mélanges gazeux et la dynamique des gaz », *Mélanges Le Chatelier*, 1937.