

Pierre-Antoine Favre (1813-1880), premier doyen de la faculté des sciences de Marseille, pionnier de la calorimétrie et de la thermochimie ; Marcelin Berthelot (1827-1907) « antiatomiste », « père » du principe du travail maximum.

Né à Lyon, Pierre-Antoine Favre fait des études de médecine à Paris. Il exerce de 1835 à 1840. Ayant suivi les cours de Jean-Baptiste Dumas à l'École de médecine, il est attiré par la chimie et décide de se consacrer entièrement à cette science. En 1840, il entre au laboratoire d'Eugène Péligot (1811-1890), alors professeur à l'École centrale des arts et manufactures. Deux ans plus tard, il suit son maître nommé professeur au Conservatoire royal des arts et métiers (chaire de chimie générale dans ses rapports avec l'industrie).

Les premières publications de Favre concernent des questions simples de chimie organique et inorganique. A la fin de l'année 1843, Favre s'associe pendant six ans à Jean-Thibault Silbermann (1806-1865) pour effectuer des recherches en thermochimie. Dès lors, son activité scientifique est pratiquement entièrement consacrée à cette discipline et à des questions d'énergétique. On doit attribuer à Silbermann la conception et la construction de nombreux instruments utilisés par les deux chercheurs au Conservatoire des arts et métiers.

Pierre-Antoine Favre est nommé agrégé à la faculté de médecine de Paris en 1843 puis, en 1851, chef de travaux pratiques de chimie analytique à l'École centrale. Il soutient une thèse de sciences physiques en 1853. A la fin de l'année 1854, il est nommé professeur de chimie à la faculté des sciences nouvellement créée à Marseille. En 1855, il prend possession du beau laboratoire construit à son intention. Les travaux qu'il y effectue sur les phénomènes calorifiques qui se manifestent dans la pile électrique en fonctionnement sont exposés dans un *Mémoire sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques* que l'Académie des sciences couronne en 1875.

La maladie vient interrompre les travaux de Favre en 1878. Il décède à Marseille en 1880.

Désireux de concourir pour le grand-prix des sciences physiques institué en 1842 par l'Académie des sciences, Favre et Silbermann, collègues de même niveau et d'âges voisins, avaient décidé de s'associer. De 1844 à 1849, ils adressent une quinzaine de mémoires à l'Académie. En 1852 et 1853, ils en publient un texte de synthèse dans les *Annales de chimie et de physique*. Bénéficiant de l'appui et des encouragements de leurs maîtres, les deux grands chimistes Eugène-Melchior Péligot (1811-1890) et Claude Pouillet (1790-1868), ils réalisent un travail considérable, en moins de six ans, explorant tout le domaine de la thermochimie tel qu'on pouvait le concevoir à l'époque. La partie de ces recherches concernant les chaleurs de combustion a exercé une influence décisive sur le développement de la thermochimie.

Le calorimètre à combustions vives de Favre et Silbermann

Destiné à mesurer la chaleur de combustion de substances organiques, cet instrument présente deux perfectionnements notables par rapport aux instruments utilisés par les prédécesseurs de ces chercheurs.

- la chambre de combustion est complètement immergée dans l'eau du récipient calorimétrique dont on mesure l'élévation de température,
- Ce récipient est placé dans une enceinte isotherme contenant plus de 4 litres d'eau. Ce liquide conserve une température pratiquement constante pendant la durée d'une mesure. Les produits gazeux quittant la chambre de combustion parcourent un serpentin en cuivre de deux mètres de longueur enroulé en hélice autour de cette chambre. Pour faire brûler des substances solides, liquides ou gazeuses, Favre et Silbermann ont construit divers accessoires fort ingénieusement conçus.

A l'aide de ce « calorimètre à combustions vives », les deux chercheurs ont étudié plus de quarante substances et obtenu des résultats dont la justesse est souvent satisfaisante. (hydrogène, carbone, composés organiques comme le méthane, le méthanol, l'éthylène, l'éthanol). Par exemple, dans le cas de l'hydrogène, la valeur trouvée, publiée en 1852, excède à peine de 0,9 % la valeur admise aujourd'hui. Pour la chaleur de combustion du soufre, la valeur moyenne obtenue par Favre et Silbermann s'écarte à peine de 0,35 % de la valeur retenue aujourd'hui. Deux expériences de combustion du diamant furent effectuées en présence de grands scientifiques (Jean-Baptiste Dumas, César Despretz, Claude Pouillet et Henri-Victor Regnault).

En 1846, Favre et Silbermann publient les résultats de leurs expériences sur la combustion du carbone dans le protoxyde d'azote (hémioxyde N_2O de l'azote). Ils déterminent les quantités de monoxyde et de dioxyde de carbone formées.

La chaleur de combustion obtenue excède largement la valeur qu'ils avaient obtenue en utilisant l'oxygène comme comburant.

Ce résultat étonne beaucoup : il implique que l'oxygène et l'azote du protoxyde doivent, en se séparant, dégager de la chaleur. Or, Favre partageait l'opinion de tous les chimistes de son temps. L'entrée en combinaison de deux corps dégage toujours de la chaleur. La séparation des deux éléments unis dans l'hémioxyde d'azote aurait dû absorber de la chaleur.

La croyance au caractère nécessairement exothermique de l'union de deux éléments constitue ce que Gaston Bachelard, philosophe, épistémologue, a appelé un « obstacle épistémologique. » Elle arrêta toujours Favre et lui fit chercher des explications qu'il eut bien du mal à exprimer clairement.

Aujourd'hui, le protoxyde d'azote, ou « proto », est vendu dans des cartouches facilement accessibles dans le commerce. Il est utilisé à l'hôpital pour ses propriétés anesthésiques et antidouleur. Il y est connu sous le nom de « gaz hilarant ». Mais son inhalation incontrôlée expose les utilisateurs à des asphyxies, des pertes de connaissance. Les dommages peuvent être irréversibles. En 1864, dans les leçons professées à la Société chimique, Henri Sainte-Claire Deville voulut « rendre [à Favre] un hommage éclatant ».

A la mi-décembre 2019, le Sénat a voté l'interdiction de la vente aux mineurs intéressés par les effets euphorisant du proto.

C'est à Favre et Silbermann que revient le mérite d'avoir établi expérimentalement, par les exemples de l'hémioxyde d'azote et du disulfure de carbone, l'existence de substances dont la décomposition dégage de la chaleur.

Un grand chimiste, Adolphe Wurtz (1817-1884), l'un des créateurs de la théorie atomique, rend pleine justice à Favre quand il écrit en 1877 : « C'est un physicien et chimiste éminent, M. Pierre-Antoine Favre, qui a signalé le premier les composés formés avec absorption de chaleur. »

En 1846, dans une communication à l'Académie des sciences, Favre et Silbermann ne mettent pas en doute l'exothermicité de toute combinaison. Mais dans un compte-rendu à l'Académie des sciences, ils écrivent en 1847 : « Ainsi le fait de chaleur produite durant une décomposition est mis hors de doute. » Leurs expériences avaient bien montré aux deux auteurs le caractère endothermique de la formation de l'hémioxyde d'azote N_2O .

Mais Favre n'a jamais admis que la combinaison de deux éléments puisse donner lieu à une absorption de chaleur. Vingt ans plus tard, il se refuse toujours à employer l'adjectif « endothermique » créé par Marcelin Berthelot en 1865 dans son cours public du Collège de France. Il préfère appeler ces corps « corps explosifs » comme l'avait proposé Henri Sainte-Claire Deville. Il justifie son choix en écrivant : « Je crois qu'il faut repousser toute désignation qui tendrait à impliquer une notion inexacte du travail de la combinaison

chimique dont le signe doit toujours être considéré comme positif, lorsqu'on a fait la part des effets thermiques qu'éprouvent certains éléments pour devenir aptes à la combinaison.»

Le calorimètre à mercure

Pour mesurer des quantités de chaleur de l'ordre de 500 à 1 500 calories, Favre et Silbermann construisirent en 1846 un instrument original dont les principes avaient été indiqués par Regnault en 1841. Dans ce calorimètre c'est au sein d'une masse de mercure, liquide bon conducteur de la chaleur, que l'on produit le phénomène étudié ; la dilatation de ce mercure fournit à la fois la mesure de sa température moyenne et celle de la quantité de chaleur qu'il a reçue. C'est pour cela que l'instrument a été parfois appelé « calorimètre à calories ». Le premier instrument comprenait un ballon de verre épais d'un demi-litre environ de capacité relié à un tube capillaire long de 50 centimètres. Les liquides dont les expérimentateurs mesuraient la chaleur de réaction étaient introduits dans une éprouvette en verre plongeant à l'intérieur d'un moufle fixé à demeure dans le ballon et contenant environ 100 grammes de mercure. Favre et Silbermann étaient impatients de rassembler de nombreux résultats numériques. En 1847, dans un compte rendu à l'Académie des sciences, ils écrivent que quatre semaines ont suffi pour effectuer 300 déterminations. Plus tard, Favre construisit d'autres calorimètres de même type, toujours à un tube capillaire mais comprenant un ballon de plus grande dimension (en verre ou en fonte) et comptant deux ou plusieurs moufles.

Favre et Silbermann ont utilisé les résultats obtenus avec le calorimètre à mercure ou le calorimètre à combustions vives pour calculer la chaleur de réactions qu'ils ne pouvaient pas mesurer directement.

Marcelin Berthelot

Dans les années 1860, considérant que « l'œuvre [qu'il avait] poursuivie jusque là [...] se trouvait accomplie », Marcelin Berthelot s'oriente vers la thermochimie. Son premier mémoire, *Sur les phénomènes calorifiques qui accompagnent la formation des combinaisons organiques*, paraît en 1865 alors que Victor Duruy crée une chaire de chimie organique à son intention au Collège de France.

Dans la préface de son ouvrage *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, publié en 1879, il écrit : « C'est en 1864 que j'ai commencé à m'occuper de thermochimie. » Il poursuit : « Par un enchaînement naturel et comme complément nécessaire de mes premières recherches, j'entrepris d'exposer les principes de mécanique qui président à la génération des composés organiques, et plus généralement à l'ensemble des réactions chimiques, dont cette génération représente un cas particulier. [...] il s'agissait de jeter les bases d'une science nouvelle, destinée à transformer la chimie, en la ramenant à des notions rationnelles et fondées sur les lois de la mécanique proprement dite. »

A cette époque - on l'a dit - on admet en général qu'une combinaison libère de la chaleur alors que toute décomposition en absorbe, que la quantité de chaleur dégagée (dans une combinaison) représente la somme des travaux des « forces moléculaires », que deux substances réagissent d'autant plus facilement que leur union est plus exothermique. Seules les réactions qui libèrent de la chaleur se produisent d'elles-mêmes. Les processus qui en absorbent nécessitent une « action étrangère au système » écrit Julius Thomsen (1826-1909).

Berthelot fonde la mécanique chimique sur trois principes :

- celui de la correspondance entre chaleur de réaction et travaux physiques et chimiques accomplis ;
- le principe de l'état initial et de l'état final (équivalent au premier principe de la thermodynamique) ;

- le principe du travail maximum qu'il énonce sous sa forme définitive en 1873 dans les *Annales de chimie et de physique* : « Tout changement chimique accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère (nous dirions aujourd'hui toute transformation naturelle, irréversible) tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur. » Fondée sur le seul premier principe, cette approche est inexacte. Elle conduit cependant Berthelot à devenir un des pionniers de la calorimétrie moderne, à développer de nombreux dispositifs expérimentaux qui lui permettent de mesurer la thermicité de centaines de réactions, grandeur qu'il identifiera à la force motrice des processus.

Le premier ouvrage-bilan de Berthelot est publié en 1879. A l'époque, Josiah Willard Gibbs (1839-1903) a déjà publié ses mémoires fondamentaux sur la thermodynamique (années 1870) ; Favre, on l'a vu, a effectué des expériences qui infirment le principe du travail maximum et mis en évidence l'endothermicité de plusieurs réactions de formation (dès 1846). Henri Sainte-Claire Deville a montré qu'une température élevée provoque la dissociation spontanée et endothermique de composés dont la formation, endothermique, est spontanée à la température ordinaire.

Berthelot aurait pu observer que son modèle ne possédait pas la généralité qu'il lui attribuait et construire la « mécanique chimique » sur des bases thermodynamiques.

Dans son bel ouvrage, *Berthelot autopsie d'un mythe* (1987), Jean Jacques souligne bien que « le but de Berthelot était moins de vérifier une théorie que de montrer le pouvoir de la science et de tirer des conclusions philosophiques ».

Cette attitude conduira Berthelot à mener de longs combats d'arrière-garde dans le domaine de la thermodynamique mais aussi dans celui de la chimie structurale. Jacques le montre, les conséquences en seront très négatives, et pendant longtemps, dans de larges secteurs de la recherche et de l'industrie en France étant donnée la position-clef occupée par Berthelot pendant plus de trente ans. Il devint même courant de voir évoquer la « bombe calorimétrique de Berthelot » alors que cet instrument avait été initialement conçu et construit par Paul Vieille.

Paul Marie-Eugène Vieille (1854-1934 ; X 1873) sortit de l'École polytechnique en 1875. Il fut affecté au Dépôt Central du Service des poudres et salpêtres. En 1878, il y fit construire deux exemplaires d'une bombe destinée à étudier les poudres et explosifs puis à mesurer la chaleur de combustion des explosifs en vase clos dans une atmosphère d'oxygène. La bombe de Vieille fut tout de suite longuement utilisée au laboratoire de Berthelot au Collège de France. Celui-ci évoquait même « ma bombe ».

Pierre Duhem (1861-1916) fut l'un des rares scientifiques français qui, au nom de la thermodynamique, osèrent combattre les idées de Marcellin Berthelot. Il le fit avec vigueur, talent et ironie, mais non sans conséquences (négatives) pour lui, alors que lui-même laissait de côté la théorie atomique... au nom de sa conception générale de la physique.

Berthelot n'appartient pas au petit groupe de physiciens français (Carnot, Clapeyron, Massieu, Moutier, Duhem, par exemple) dont l'apport a été déterminant pour la naissance et les premiers développements de la thermodynamique. Dans ce domaine, sa démarche fut assez peu scientifique.

Ayant bâti une « mécanique chimique », il consacra trente ans de sa vie à défendre et à illustrer son modèle. Les rapides progrès de la thermodynamique l'obligèrent à adopter des positions contredites par l'expérience. Alors que Berthelot déduisait du seul premier principe de la thermodynamique des dizaines de « théorèmes », Clapeyron, Lord Kelvin (William Thomson), Clausius, Gibbs ou Duhem construisaient, avec rigueur, une théorie mathématique d'une portée générale.

La position occupée par Berthelot et l'influence considérable qui en résultait ralentirent – on l'a déjà indiqué – de façon très importante le développement de la thermodynamique et l'essor de la chimie physique pendant des dizaines d'années et jusqu'à une période avancée du XX^e siècle.

« Monsieur Berthelot est tout puissant dans les sciences françaises [...]. Un journal indépendant de Monsieur Berthelot est introuvable en France » écrit Duhem en 1893 au physicien tchèque F. Wald auquel le *Journal de physique* venait de refuser un mémoire qui contredisait la « mécanique chimique » du célèbre chimiste du Collège de France.

En 1897, il ajoutera : « M. Berthelot [...] se déclara l'adversaire des doctrines et des notations nouvelles : il employa sa grande autorité à les arrêter à la porte de nos Facultés, de nos Ecoles, de nos Lycées [...]» Berthelot ne commencera à accepter la théorie atomique qu'en 1895, c'est-à-dire plus de trente ans après le congrès de Karlsruhe qui avait permis de faire le point sur les nouvelles connaissances.

La polémique entre Favre et Berthelot

A l'étranger (par Julius Thomsen, par exemple) mais aussi en France, des critiques ont été faites concernant l'utilisation du calorimètre à mercure. Dans le cours professé au Collège de France en 1865, Marcelin Berthelot émit la critique suivante : « Il y a une cause d'erreur que l'on n'est jamais sûr d'avoir complètement évité : que la chaleur produite au centre de la bombe se communique jusqu'à l'enveloppe et la dilate, ce qui produirait un effet inverse de celui qui résulte de la dilatation du mercure. »

Favre défendit son instrument, qu'il a perfectionné en 1852, dans un article publié en 1872 dans les *Annales de chimie et de physique* et dans le bulletin de la Société chimique de Paris. Il citait le jugement de Deville exprimé à l'Académie des sciences le 24 juin 1872 : « Le calorimètre à mercure fonctionne comme une véritable balance thermique et possède un degré de précision comparable à celui de la balance ordinaire. » Ce jugement est exact quant à la précision mais faux puisqu'il est muet quant à la justesse de l'instrument. Dans son article, Favre avait commis l'erreur d'écrire que Berthelot connaissait mal le fonctionnement de l'appareil. Berthelot n'était pas d'un caractère à accepter de telles observations sans réagir. Dans une réponse qui suivit de peu le texte de Favre, il fit observer qu'en 1865 il ne pouvait pas connaître les modifications apportées par Favre, celui-ci ne les ayant publiées qu'en 1871. Il ajoutait : « Tels sont les faits et les raisonnements sur lesquels reposent les critiques que j'ai cru devoir adresser à l'instrument de M. Favre, critiques exprimées toujours, je n'ai pas besoin de le dire, avec la bienveillance que l'on se doit entre savants et que les travaux et la personne de M. Favre méritent autant et plus qu'aucun autre. »

Il y avait chez Favre un tel attachement à l'instrument qu'il avait créé 25 ans plus tôt qu'il ne put supporter de voir mettre en doute sa fiabilité.

Dans sa réponse publiée fin 1872, il écarte les critiques par une simple affirmation : « Je ne m'arrêterai pas à discuter les critiques de détail produites par M. Berthelot [qui] ne sont pas de nature à atteindre la confiance qu'on peut avoir dans l'emploi de calorimètres à mercure. » Favre s'en prit vivement au professeur du Collège de France : « Si l'habile professeur s'est trouvé en mesure de donner ces leçons, c'est parce que nous lui avons fourni les données nécessaires aux calculs et les idées fondamentales. M. Berthelot aurait pu nous réserver une part plus large dans un enseignement que nos travaux seuls avaient rendu possible. »

De telles affirmations irritèrent Berthelot. Dans la réponse qu'il adressa aux deux critiques citées, il contesta les prétentions du chimiste de Marseille, écrivant qu'il n'y avait dans l'œuvre de celui-ci « aucune trace des idées fondamentales développées dans son cours du Collège de France ». Il confirme ses réserves sur l'exactitude des valeurs obtenues avec le calorimètre même sous la forme nouvelle que son auteur avait donné à l'appareil.

Favre relance la polémique en 1873 mais en termes plus mesurés. Cette année-là, il reconnut que certains résultats de Berthelot « [offraient] un intérêt considérable ». Ainsi se termina une polémique résultant des amours propres touchés au vif.... !

Berthelot ouvrit son laboratoire à de nombreux élèves qu'il forma et initia aux méthodes expérimentales de la chimie. Son imagination lui fit créer des méthodes et des appareillages originaux et efficaces. Après avoir quitté le Collège de France, les jeunes chimistes qui entourèrent Berthelot conservaient une grande admiration pour le maître qui les avaient accueillis et guidés. Certains avaient été les préparateurs attachés à la chaire de chimie organique du Collège de France dont Berthelot était le titulaire depuis 1865, d'autres les préparateurs attachés à l'École pratique des hautes études dont une section fut établie en 1878 au laboratoire de Berthelot.

Paul Rivals (1864-1939) fut l'un de ces collaborateurs de Berthelot à partir d'octobre 1893 au Laboratoire de l'École des hautes études et jusqu'en 1897.

Étudiant la chaleur de combustion de substances chlorées, il eut l'idée d'introduire dans la bombe calorimétrique une solution réductrice du chlore en acide chlorhydrique et d'agiter la bombe. L'idée ne sera reprise que quarante ans plus tard par Popov et Chirokikh (1933) (bombe oscillante) et, en 1944, par Stig Sunner à l'université de Lund (Suède) (bombe rotative).

En 1905, Paul Rivals rejoignit la faculté des sciences de Marseille dont il fut le doyen jusqu'à sa retraite en 1934.

Le développement des techniques calorimétriques modernes est directement lié aux travaux d'Albert Tian (1882-1972) et d'Edouard Calvet (1895-1966) à la faculté des sciences de Marseille. Beaucoup d'instruments actuels dérivent des appareils construits par Tian dans les années 1920, perfectionnés et transformés par Calvet trente ans plus tard. A la fin des années 1950, dans le cadre du CNRS, un Institut de microcalorimétrie et de thermogenèse fut inauguré dans le cadre d'un magnifique bâtiment construit à proximité de la faculté des sciences sous la direction d'Edouard Calvet. Une centaine de chercheurs et de techniciens lui assuraient un grand rayonnement international.

Références bibliographiques

(1) Histoire de la thermochimie

Louis Médard et Henri Tachoire

Publications de l'Université de Provence, Aix-en Provence (1994)

(2) Marseille 2600 ans de découvertes scientifiques

I- La tradition scientifique à Marseille et en Provence

II- Vers la création de la faculté des sciences

III- Découvreurs et découvertes

Sous la direction de George Aillaud, Yvon Goergelin et Henri Tachoire

Publications de l'Université de Provence, Aix-en Provence (2002)