

Thèse de Doctorat

Laurent LE MEUR

*Mémoire présenté en vue de l'obtention du
grade de Docteur de l'Université de Nantes
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire*

École doctorale : Sociétés, Temps, Territoires

Discipline : Épistémologie, histoire des sciences et des techniques, section CNU 72
Unité de recherche : Centre François Viète (EA 1161)

Soutenue le 12 octobre 2018

Produire des corps et produire des faits : les appareils de voie sèche et la mécanique chimique en France entre 1850 et 1884

JURY

Présidente : **M^{me} Laurence LESTEL**, Directeur de recherche au CNRS, Sorbonne Université
Rapporteurs : **M. José Ramón BERTOMEU-SÁNCHEZ**, Professeur, Université de Valence
M^{me} Laurence LESTEL, Directeur de recherche au CNRS, Sorbonne Université
Examineurs : **M^{me} Muriel GUEDJ**, Maître de conférences HDR, Université de Montpellier
M. Sacha TOMIC, Docteur en épistémologie, HST, Chercheur à l'Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, IHMC
Directeur de thèse : **M. Stéphane TIRARD**, Professeur des universités, Université de Nantes
Co-directrice de thèse : **M^{me} Virginie FONTENEAU**, Maître de conférences HDR, Université Paris-Sud/Université Paris Saclay

Je dédie cette thèse à la mémoire de ma mère décédée le 16 mars 2018

Remerciements

Je remercie tout particulièrement Virginie Fonteneau, maître de conférences HDR (GHDSO-EST, Université Paris-Sud/Université Paris Saclay). Ses relectures approfondies, le temps qu'elle a consacré à nos échanges associés à la liberté qu'elle m'a laissée dans la définition de la problématique de thèse m'ont permis d'avancer sans m'égarer.

En second lieu, je remercie Stéphane Tirard, professeur des universités au Centre François Viète de la Faculté des sciences de l'Université de Nantes, qui a su apporter des conseils réguliers pour fixer une perspective générale à mes travaux.

En troisième lieu, merci à tous les chercheurs à qui j'ai eu l'occasion d'exposer mes recherches et dont les remarques ont été indispensables à leur avancée : les membres du Centre François Viète, enseignants-chercheurs et doctorants, dans le cadre du séminaire de recherche ou du séminaire des doctorants, ainsi que ceux du GHDSO-EST où j'ai également participé plusieurs fois au séminaire des doctorants. Merci également aux organisateurs de colloques qui m'ont accueilli : la Société française d'histoire des sciences et des techniques (SFHST), organisatrice des "journées jeunes chercheurs" auxquelles j'ai participé en novembre 2013, Jérôme Fatet, maître de conférences à l'Université de Limoges, qui a coordonné une session du congrès de la SFHST à Lyon en avril 2014 où j'ai pu intervenir; Marco Bertilorenzi, Jean-Philippe Passaqui et Anne-Françoise Garçon qui m'ont donné la possibilité de participer en décembre 2014 au colloque international "Entre technique et gestion, une histoire des ingénieurs civils des mines (XIX^e siècle-XX^e siècle)". Merci à Laurent Rollet, maître de conférences à l'Université de Lorraine, pour m'avoir confié la rédaction de notices dans le *Dictionnaire biographique des enseignants de la Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts (1854-1918)*, ce qui m'a permis en début de thèse d'identifier quelques pistes de recherches. Merci enfin au Club d'histoire de la chimie de la Société chimique de France (devenu Groupe d'histoire de la chimie) pour son invitation au début de mes recherches en septembre 2012 afin d'exposer de précédents travaux sur le chimiste Louis Hackspill.

Les personnels de bibliothèques, conservateurs et archivistes que j'ai pu côtoyer m'ont toujours accueilli avec une grande disponibilité et de la curiosité pour mes travaux. Dans une recherche de cette ampleur, leur aide est indispensable. Qu'ils soient tous remerciés.

Je tiens à remercier également mon employeur durant la réalisation de cette thèse, l'Université de Bretagne Sud, qui m'a accordé une décharge de service pendant une durée appréciable.

Enfin, je remercie tous mes proches, famille et amis, pour le soutien moral et parfois matériel qu'ils m'ont apporté.

Sommaire

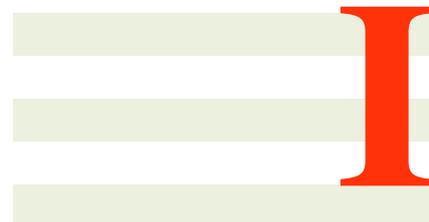
Remerciements	5
Sommaire	9
Choix et conventions d'écriture	11
I Introduction générale	13
I.1 Des faits de mécanique chimique à la chimie physique des réactions	13
I.2 La problématique de la dimension matérielle des faits	17
I.3 Une méthodologie d'enquête historique sur les appareils de laboratoire	27
I.4 Type de récit et plan de la thèse	38
Première partie. Des faits nouveaux de mécanique chimique permis par les techniques de hautes températures (1850-1867)	43
II Introduction de la première partie	43
III Un appareillage minéro-métallurgique de haute température au laboratoire de l'ENS, matrice de faits nouveaux (1851-1861)	45
III.1 Techniques et objets minéro-métallurgiques entre laboratoire et atelier	45
III.2 L'association d'une technicité minéro-métallurgique et du concept de dissociation pour produire des faits	92
IV L'analogie entre dissociation et changement d'état établie par les appareils ouverts de DEVILLE (1860-1867)	113
IV.1 La chaleur latente, premier choix conceptuel pour développer l'analogie entre phénomènes	114
IV.2 L'assise technique du laboratoire de l'ENS	121
IV.3 Rôle des appareils dans la structuration du cadre conceptuel (1861-1865)	129
IV.4 Le rôle des appareils dans les rhétoriques de la preuve et de l'expertise technique	151
IV.5 L'ouverture d'une ligne de recherche (1864-1867)	163
V Objets et appareils de haute température en pharmaco-chimie, sources d'autres faits nouveaux (1850-1867)	169
V.1 L'exemple de BERTHELOT entre synthèse organique et emprunts techniques à DEVILLE	170

V.2	La mécanique chimique par voie sèche au laboratoire de WURTZ et la chimie structurale	200
V.3	La généralisation de concepts venant de la voie humide pour énoncer les faits .	212
VI	Conclusion de la première partie	243
	 Deuxième partie. La recherche en voie sèche de lois expérimentales et de formalismes en France face à l'orientation duale de la mécanique chimique (1867-1884)	 251
VII	Introduction de la deuxième partie	251
VIII	Le groupe épistémique du laboratoire de l'ENS et la loi des tensions fixes	253
VIII.1	Nouvelle organisation du laboratoire de l'ENS et essor de l'équipement	253
VIII.2	L'appareil manométrique de DEBRAY pour prouver la « loi des tensions fixes »	266
VIII.3	Des standards expérimentaux pour la dissociation	273
VIII.4	La production de faits généraux et la notion de groupe épistémique	292
IX	La loi d'action des masses et la « théorie de l'action inverse » à l'épreuve de travaux de voie sèche en France	301
IX.1	Contre la dissociation : l'équilibre mobile et le concept de vitesse de réaction emprunté à la voie humide	301
IX.2	La réinterprétation des faits de dissociation par l'« action inverse »	311
X	Oppositions entre formalismes mathématiques de « l'action inverse » et thermodynamique à propos des équilibres en voie sèche. Perspective internationale	347
X.1	La jonction entre faits de dissociation et théorie thermodynamique : en France, une réalisation principale de professeurs et ingénieurs des Mines stimulée par des travaux allemands (1870-1883)	347
X.2	Cadres conceptuels et formalismes en rivalité internationale	361
X.3	Deux interprétations théoriques pour la relation algébrique de l'action des masses et deux disciplines en perspective	384
XI	Conclusion de la deuxième partie	395
XII	Conclusion générale	399
	 Annexes	 413
A	Tables des rapports et des affinités utilisées au XVIII^e siècle	413
A.1	La table des rapports de GEOFFROY	413
A.2	Diffusion des tables d'affinités	413
A.3	Les tables de BERGMAN	414

B	Schémas d'instruments de chimie pneumatique du XVIII^e siècle et du début du XIX^e siècle	417
B.1	La cuve à eau	417
B.2	Les eudiomètres	418
B.3	Caisse pneumatique et gazomètre	418
B.4	La machine pneumatique et ses évolutions	419
B.5	Exemple de montages d'analyse élémentaire en 1841	420
C	Exemple de régulateur de chauffage mis au point à partir du milieu du XIX^e siècle	423
D	L'appareil de préparation de l'acide nitrique anhydre de SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1849)	425
E	Courriers de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE à propos de l'hydrate de chloral (1879)	427
F	Circulation des montages de dissociation au plan national pour des usages autres que la mécanique chimique entre 1877 et 1903	435
G	Travaux français en voie sèche sur les équilibres d'un point de vue thermodynamique entre 1883 et 1903	443
H	Bibliographie	447
H.1	Sources primaires	447
H.2	Sources secondaires	468
	Glossaire des notions	485
	Glossaire des instruments	503
	Liste des acronymes	513
	Index des personnes	515
	Index des lieux	523
	Index des appareils de laboratoire	527
	Index des appareils et procédés industriels	531
	Liste des tableaux	533
	Table des figures	534
	Table des matières	539

Conventions d'écriture et indications diverses

- Formules et équations chimiques.
Dans le texte, formules et équations chimiques sont conformes aux citations et aux notations de l'époque. En note de bas de page ou en encadrés, des notations actuelles sont parfois indiquées pour simplifier la compréhension.
- Les termes suivis d'un astérisque renvoient soit au glossaire des notions, soit au glossaire des instruments.
- Les index des appareils et des procédés industriels permettent une entrée dans le texte avec un point de vue plus « chimique » grâce à un classement par noms de composés chimiques. Une indication est donnée sur le type d'appareillage et le concepteur.
- Une liste des acronymes figure avant l'index des noms.
- Notes de bas de page et bibliographie.
 - Les citations bibliographiques respectent le système *auteur, date*. Quand il n'y a pas d'auteur, le titre est cité. La source est alors classée dans la bibliographie selon l'ordre alphabétique de son titre.
 - Les archives d'une part et les sites internet sans auteur d'autre part sont cités par leur titre. La citation d'un site internet est précédée de la mention « En ligne ».
 - Abréviations utilisées :
 - p. sqq. x : page x et suivantes.
 - p. d. : pas de date.
 - s. l. : sans lieu (pour les éditeurs).
 - AUTEUR, 1920 (ed. 1960) : texte original de 1920, édition de 1960 utilisée.
 - AUTEUR, 1920 (trad. 1960) : texte original étranger de 1920, traduction en français de 1960 utilisée.
- Navigation dans le document numérique.
Termes du glossaire, renvois de page, sources bibliographiques et adresses URL apparaissent sous formes de liens hypertextes. Après avoir cliqué sur un lien, il est en général possible, selon le type de lecteur pdf, de revenir à la page précédente par une combinaison de touche qui peut être par exemple **Alt+flèche gauche**.



Introduction générale

I.1 Des faits de mécanique chimique à la chimie physique des réactions

I.1.1 La chimie physique des réactions, nouveauté disciplinaire de la fin du XIX^e siècle

Selon plusieurs de ses historiens, la chimie subit au tournant du XX^e siècle de nombreux changements qui la rendent ensuite plus difficile à cerner¹. Elle semble en effet éclater en nouveaux champs disciplinaires en se rapprochant d'une part de la biologie à propos de l'interprétation moléculaire des processus du vivant, d'autre part de la physique sur les questions de réactivité, d'atome et de radioactivité² et en permettant enfin le développement de procédés industriels complexes basés sur les hautes températures, les hautes pressions et l'utilisation de catalyseurs³. Dans cette cartographie disciplinaire nouvelle, la *chimie physique des réactions* est une base théorique permettant d'expliquer les transformations chimiques. Branche de la *chi-*

1. Voir : [NYE 1993a, p. 265]. Ce moment a été comparé au « démembrement d'un territoire » par Bernadette BENSAUDE-VINCENT et Isabelle STENGERS en 1995 dans leur *Histoire de la chimie* [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. sqq. 261].

2. Les principales monographies sur les disciplines physico-chimiques sont une étude de Mary Jo NYE, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry. Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines, 1800-1950* [NYE 1993a], principalement consacrée à l'émergence de la chimie-physique organique après une analyse des spécificités chimiques et physiques au XIX^e siècle, la thèse de Michelle GOUPIL consacrée à l'affinité chimique [GOUPIL 1986] et la thèse de Robert Scott ROOT-BERNSTEIN, *The Ionists : Founding physical chemistry, 1872-1890* (thèse de 1980 de l'Université de Princeton citée dans [PETIT 2013, p. 2]). D'autres publications de moindre ampleur existent et envisagent des problèmes plus ciblés comme la loi d'action des masses ou le concept d'équilibre. J'y reviens par la suite. Deux thèses françaises récentes abordent un sujet proche sous l'angle du concept d'ion [ibid.], ou de celui d'équilibre, à travers les travaux de Marcelin BERTHELOT (1827–1907) [ANTZOULATOS 2016].

3. Voir : [DAUMAS 1979, p. 630], [F. CARON 1987, p. 34]. Le procédé HABER de production de l'ammoniac mis au point en Allemagne en 1913 à la veille de la première guerre mondiale en témoigne. La possibilité de produire de grandes quantités d'ammoniac a été un atout pour les allemands pendant la guerre [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 230].

mie physique dont les débuts sont situés par l'historiographie en 1887 avec la création de la revue *Zeitschrift für Physikalische Chemie* par le néerlandais Jacobus Henricus VAN'T HOFF (1852–1911), le suédois Svante ARRHENIUS (1859–1927) et le chimiste allemand d'origine balte Friedrich Wilhelm OSTWALD (1853–1932)⁴, elle finira par être découpée en deux spécialités dans les deux premières décennies du XX^e siècle, la thermodynamique chimique et la cinétique chimique, avec quelques sujets connexes comme l'électrochimie ou la photochimie puis sera complétée plus tard, à la fin des années 1920, par la *chimie physique organique*⁵. L'histoire de ce domaine du savoir reste encore lacunaire et cette thèse se propose d'y remédier partiellement en examinant le cas de la chimie par *voie sèche* en France ayant ouvert dans les années 1850 à 1890 une nouvelle perspective de recherche. La voie sèche désigne la chimie sans solvant liquide, impliquant l'utilisation de gaz et la plupart du temps, de hautes températures⁶. Il s'agit donc ici d'examiner une partie de la chimie définie par ses fondements techniques sans spécialement viser une histoire disciplinaire.

En épistémologie, histoire ou sociologie des sciences, la définition des disciplines pose problème en effet. Tout d'abord parce que leurs contours changent avec le temps⁷ puis parce que l'histoire d'une discipline, si elle est faite par ses praticiens, peut correspondre à la fabrication d'un récit légendaire qui une fois déconstruit donne l'impression que les frontières sont élastiques⁸. Enfin, la définition d'une discipline académique peut varier quand on passe de l'histoire de la production des savoirs à celle de l'enseignement⁹. À partir de 1850, toutes les spécialités disciplinaires évoquées précédemment n'existaient pas. On parlait globalement de *mécanique chimique** ou *dynamique chimique** sans distinguer approche thermodynamique et approche cinétique, séparation qui n'est devenue importante qu'au cours du XX^e siècle¹⁰. Ces termes de *mécanique* ou de *dynamique*, empruntés à la physique newtonienne, marquent dans la première moitié du XIX^e siècle le renouvellement des questions sur l'*affinité élective** qui ont ensuite servi de base à la chimie physique des réactions. Une forme d'interdisciplinarité entre chimie et physique existait donc avant 1887.

4. Voir : [SERVOS 1990, p. 20], [NYE 1993a, p. 105] et [PETIT 2013, p. 211].

5. Adaptée aux synthèses de chimie organique, plutôt appelée en France *approche mécanistique*, la chimie-physique organique explique les réactions entre molécules organiques par les attractions électriques et les déplacements d'électrons en complément d'éléments de cinétique et de thermodynamique. Elle se développe après les théories électroniques de la liaison chimique des années 1916 à 1920 et s'appuie sur des travaux concernant les vitesses de réaction. Voir les recherches de la fin des années 1920 de Christopher INGOLD (1893–1970) (Université de Leeds), Thomas Martin LOWRY (1874–1936), Robert ROBINSON (1886–1975) et Arthur LAPWORTH (1872–1941) [NYE 1993a, p. 209], [NYE 1993b]. Voir aussi l'article plus général : [LECLERCQ 2009].

6. Le terme de voie sèche est expliqué dans le glossaire. Voir l'entrée *voie sèche ou humide**.

7. Voir la discussion de Stéphane LE GARS [LE GARS 2007, p. 11]. Voir aussi : [NYE 1993a, p. 3-4].

8. Les travaux historiques qui postulent une thermodynamique chimique existant dès les années 1880 ou une cinétique chimique dès les travaux de Ludwig WILHELMY (1812–1864) de 1850 (voir la page 234) sont très souvent produits par des praticiens de ces spécialités disciplinaires cherchant à en comprendre l'histoire, d'où parfois des désaccords. J'en analyserai un (voir la page 308). En fait, s'il fallait trouver des héros fondateurs à ces spécialités (c'est l'un des critères de l'« identité disciplinaire » de M. J. NYE [ibid., p. 21-24]), mieux vaudrait chercher au début des années 1920, avec, pour la thermodynamique chimique, les travaux de Théophile DE DONDER (1872–1957) qui définit l'*affinité** thermodynamique en 1922 et publie ensuite l'ouvrage *L'Affinité* en 1927 [GOUPIL 1986, p. sqq. 384], et pour la cinétique, ceux de Max BODENSTEIN (1871–1942) et Walther Hermann NERNST (1864–1941) situés autour de la première guerre mondiale. Voir à ce sujet le chapitre d'un manuel de cinétique chimique actuel : [ZAMBELLI 2012, p. 20].

9. Pour une réflexion sur les disciplines académiques, voir : [PICARD 2009, p. 19].

10. La problématique du *contrôle thermodynamique* et du *contrôle cinétique* des réactions chimique est toujours complexe dans les recherches chimiques actuelles. Les laboratoires sont souvent spécialisés soit en thermodynamique, soit en cinétique. Sur cette évolution, voir aussi : [NYE 1993a, p. 6, 116].

Sur le sujet qui nous intéresse, plusieurs problèmes de partition disciplinaire peuvent se poser. Par exemple, en quoi consiste la différence entre chimie et physique à l'époque considérée¹¹ ? Ensuite, que représente précisément la chimie physique ? Enfin, pourquoi la mécanique chimique se scinde-t-elle aussi nettement en spécialités ? Mais face à ces questions, il faut se méfier des anachronismes. Par exemple, il est hasardeux d'affirmer l'existence d'une *cinétique chimique* destinée à étudier les vitesses de réaction à la fin du XIX^e siècle car le concept actuel de vitesse de réaction ne s'est formé que très progressivement en lien avec ceux de *mécanisme*, d'*intermédiaire réactionnel* et d'*étape élémentaire*. Des décalages temporels entre espaces géographiques existent également en ce qui concerne le regroupement de travaux en disciplines. La première revue de chimie physique en français, le *Journal de chimie physique*, n'est créée qu'en 1903 par le chimiste suisse Philippe-Auguste GUYE (1862–1922)¹², soit près de vingt ans après *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. C'est pourquoi mon intention est de chercher à comprendre comment ont pu se mettre en place des éléments cognitifs concernant la réaction chimique dans une période où prédominait la recherche de faits de *mécanique chimique*, mais sans chercher à faire l'histoire des spécialités disciplinaires apparues ultérieurement.

I.1.2 Les réactions en voie sèche : une voie de recherche importante en France menant à la chimie physique

En France, à partir des années 1850, la mécanique chimique désigne principalement l'étude des relations entre *équilibres**, *vitesse de réactions** et chaleurs de réactions¹³. Par ailleurs, mes travaux montrent que la voie sèche bénéficie de beaucoup d'évolutions techniques, par exemple l'amélioration des moyens de chauffage ou la maîtrise des hautes et basses pressions, ce qui stimule de nouvelles recherches, les laboratoires parisiens comme celui de l'*École normale supérieure (ENS)** ou du Collège de France étant les premiers concernés entre 1850 et 1870. Je propose donc de questionner les raisons pour lesquelles cette *voie sèche* a permis des réflexions sur les concepts d'équilibre chimique, de vitesses de réactions, de chaleur, en relation avec ceux de travail, de mécanisme, d'affinité chimique, de dissociation ou d'énergie. La constatation de ce genre d'imbrication entre concepts est classique dans une démarche épistémologique¹⁴ mais devient, pour ce sujet, tellement complexe que l'approche privilégiée sera de rechercher les liens entre ces concepts par l'analyse des modes de production des faits et de l'utilisation d'appareils¹⁵. La difficulté à cerner ce réseau de concepts est augmentée par

11. Cette question est travaillée par Mary Jo NYE qui a recours aux notions de style et d'identité pour l'aborder. Voir sa conclusion dans : [ibid., p. 272-274].

12. Voir : [WISNIAK 2007]. Sur GUYE voir aussi : [« Ph.-A Guye » 1922].

13. Pour une mise en perspective internationale de l'utilisation des termes de *mécanique* ou *dynamique* chimique, voir le glossaire.

14. Dans *La formation de l'esprit scientifique*, Gaston BACHELARD (1884–1962) montre cette nécessité en spécifiant que « l'épistémologue doit [...] s'efforcer de saisir les concepts scientifiques dans des synthèses psychologiques effectives, c'est-à-dire dans des synthèses psychologiques progressives, en établissant, à propos de chaque notion, une échelle de concepts, en montrant comment un concept en a produit un autre, s'est lié avec un autre » [BACHELARD 1938 (ed.1989), p. 18].

15. Le choix de se concentrer sur un seul concept peut poser problème. Dans sa thèse sur l'affinité chimique Michelle GOUPIL analyse ce concept du XVI^e siècle jusqu'aux travaux de DE DONDER de 1922 [GOUPIL 1986]. Elle montre que l'on passe d'une définition floue, anthropomorphique de l'affinité à une définition mathématique mais identifie une difficulté : il n'est pas possible de faire une analyse épistémologique de l'affinité sans évoquer d'autres concepts comme la vitesse de réaction [ibid., p. 396]. Sur le sujet de l'affinité chimique, voir aussi : [GOUPIL 1991] et [STENGERS 1989].

l'usage au XIX^e siècle d'autres notions concernant la transformation de la matière comme celle d'**opération chimique***, terme technique désignant une succession de gestes alors que celle de **réaction*** vient en complément du cadre conceptuel hérité du XVIII^e siècle formé autour du *composé chimique* susceptible d'être défait et recomposé indéfiniment par les opérations chimiques¹⁶. Le terme de « réaction » sous-entend que la matière réagit à une sollicitation du chimiste en se recombinant d'une manière différente¹⁷. Dans ce cadre, les chimistes du XIX^e siècle utilisent fréquemment les termes de **déplacement simple*** et **déplacement double***¹⁸. Celui de « transformation chimique » se rencontre également à cette époque dans un sens proche de *réaction*.

Ma thèse va alors chercher à comprendre comment l'établissement d'observations et de faits déclenche une mise en ordre des concepts puis suscite la réflexion théorique. M. J. NYE a montré que trois approches principales aboutissent à la chimie physique des réactions¹⁹ : l'une s'appuyant sur l'affinité et conduisant à la thermodynamique et la cinétique chimiques (mais en précisant comme je l'ai montré que la distinction entre les deux n'existe pas au XIX^e siècle²⁰), l'hypothèse radiative de l'activation chimique au début du XX^e siècle, liée à l'interaction entre matière et lumière, et enfin, l'application des théories ioniques puis électroniques aux mécanismes. Elle suggère ainsi qu'une approche historique possible pour comprendre une discipline aussi complexe que la chimie physique des réactions est d'identifier des voies de recherches dans un premier temps distinctes mais finissant par se rejoindre²¹. Jusqu'à présent, l'histoire de la chimie physique a été essentiellement abordée sous l'angle de la troisième voie, ou encore l'apport des *ionistes*²², certainement parce que la question de l'électron et de l'électricité peut sembler *a priori* plus intéressante pour la liaison entre chimie et physique. Quant aux deux autres voies et particulièrement la première, elles ont été moins étudiées²³. M.-J. NYE ne consacre par exemple que quelques pages à l'affaiblissement du concept d'**affinité chimique*** devant des études de réactivité chimique en relation avec la chaleur²⁴.

En examinant les recherches en voie sèche dans le cas de la France, ma thèse s'attachera à comprendre le rôle joué par les techniques de hautes températures, tout en montrant l'interaction avec les études de chimie des solutions et, dans une moindre mesure, celles sur la lumière et l'électricité. Il est certain qu'elles ont énormément compté car les premiers traités universitaires concernant l'équilibre chimique citent un grand nombre de travaux du laboratoire de l'**ENS*** d'Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1818–1881), point de départ de cet essor de la

16. Sur le cadre conceptuel du composé chimique et son lien aux opérations chimiques, voir : [KLEIN 1994], [KLEIN 1995] et [KLEIN 1996].

17. Il n'aurait été employé en chimie qu'à la fin du XVIII^e siècle [LASZLO 1993, p. 133].

18. Sur les termes de **déplacement simple*** et **déplacement double*** (ou double décomposition), qui représentent des cas plus complexes de réarrangements de substances que la combinaison et son opposé, la décomposition, voir le glossaire des notions.

19. NYE 1993a, p. 110.

20. *Ibid.*, p. 116.

21. Cette idée rejoint celle des « lignes directrices de recherches » de Ludwik FLECK (voir la page 110).

22. Voir la thèse de référence de Robert Scott ROOT-BERNSTEIN, *The ionists, founding physical chemistry, 1872-1890*, cité dans : [NYE 1993a, p. 105] et [PETIT 2013, p. 2].

23. M. GOUPIL a analysé en détail le concept d'affinité. Celle plus récente d'Evangelos ANTZOULATOS analyse le concept d'équilibre chimique à travers les travaux de M. BERTHELOT [ANTZOULATOS 2016]. Dans sa thèse, *Histoire du concept d'ion au dix-neuvième siècle*, Axel PETIT souligne quant à lui le fait que l'histoire de la théorie ionique d'ARRHÉNIUS des années 1880 devrait être plus mise en perspective avec les débats sur la dissociation dans les gaz [PETIT 2013, p. 2].

24. NYE 1993a, p. 116.

mécanique chimique en voie sèche²⁵ accompagné par des évolutions techniques plus générales concernant la métallurgie ou la valorisation des goudrons de houille par exemple. Cette période est épistémologiquement intéressante car il n'y a pas alors de théorie complète de la réaction chimique. Il n'existe que quelques formalismes mathématiques apparus dans les années 1850 dans le domaine de la voie humide²⁶ et progressivement transposés à la voie sèche, avec parfois des difficultés et surtout, un antagonisme avec l'approche de la dissociation proposée par Henri DEVILLE et ses collaborateurs. Des traités présentant de premières théories complètes sur la question ne sont publiés qu'à la fin des années 1880 si l'on excepte celui de BERTHELOT, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, paru en 1879²⁷, mais dont les principes seront ensuite considérés comme inexacts²⁸. Il faut donc constater la coïncidence entre leur publication et la création de la revue *Zeitschrift für Physikalische Chemie* marquant le début d'une nouvelle période faisant suite à près de quatre décennies de recherche de faits en voie sèche, en solutions aqueuses, sur les piles et électrolyses ainsi qu'en chimie organique. Cette phase apparaît donc comme un moment de questionnements où prédominent des innovations matérielles et techniques et où sont découverts puis ordonnés de nouveaux faits. Ma thèse va montrer que l'antagonisme entre approche de la dissociation et une autre approche inspirée de l'étude des équilibres en voie humide prépare la future partition disciplinaire entre thermodynamique et cinétique chimiques. Comme dans cette phase, aucune spécialité disciplinaire n'est encore identifiable, et puisqu'à ce moment l'évolution des connaissances et leur organisation disciplinaire reste ouverte, la question d'une forme de contingence dans le progrès scientifique s'ouvre ainsi. La période étudiée est donc finalement celle d'une étape de recherche de faits dont l'analyse permet de comprendre comment des spécialités disciplinaires apparaissent dans une période ultérieure.

I.2 La problématique de la dimension matérielle des faits

Ce cadre général étant posé, la problématique s'énonce de la manière suivante :

- En quoi la création et l'échange d'appareils par voie sèche, en France, permet-elle la production et la circulation de faits concernant la mécanique chimique entre 1850 et 1884 ?
- Quel rôle joue le contexte technique général ?
- Comment la production de ces faits agit sur les méthodologies, les savoirs déjà existant puis met en place des perspectives d'explications théoriques de la réaction chimique qui permettront de structurer la chimie physique à compter des années 1890 ?

Elle implique donc de développer préalablement la question générale du *fait scientifique*, d'en montrer la dimension matérielle, puis de proposer une méthodologie d'analyse des appareils de laboratoire.

25. Voir la page 386.

26. L'un des premiers est WILHELMY en 1850 (voir la page 234). Nous verrons aussi celui proposé par BERTHELOT à propos des « éthers » (voir la page 233) puis celui des norvégiens Cato Maximilian GULDBERG (1836–1902) et Peter WAAGE (1803–1900) (voir la page 237).

27. [BERTHELOT 1879a].

28. En particulier le *principe du travail maximum* (voir la page 230).

I.2.1 Qu'est-ce qu'un fait scientifique ?

Le fait scientifique n'est pas une observation brute qui pourrait être constatée sans connaissances préalables, ce qui le distingue du sens qu'il a dans le langage courant²⁹. Néanmoins, il lui emprunte la signification d'une forme d'autorité ; dans une discussion contradictoire par exemple, on cherche à ne s'en tenir qu'aux « faits ». Il est plus proche du fait judiciaire qui doit être établi par un enchaînement de preuves, d'hypothèses et de raisonnements. Dans *Surveiller et punir*, Michel FOUCAULT (1926–1984) fait ainsi le lien entre « l'enquête judiciaire », invention du Moyen-Âge, et le développement des sciences de la nature, « nées, pour une part, à la fin du Moyen-Âge, des pratiques de l'enquête »³⁰. Au terme d'une investigation, le scientifique cherche à établir de manière incontestable soit un phénomène, observation répétable d'un changement, soit un événement, observation ponctuelle, ou alors un état observable (par exemple le fait qu'une planète soit sphérique). Mais la particularité du fait scientifique et donc l'intérêt de son analyse pour l'épistémologie consiste, selon moi, en ce que cette enquête scientifique est associée à la production de connaissances. Dans cette thèse, l'élaboration d'un fait sera donc considérée comme un processus générant des savoirs et non pas comme une simple constatation. Sur le plan de la terminologie, je n'opposerai pas systématiquement *observation* et *expérimentation*, distinction intéressante pédagogiquement en première approche mais plus discutable dans cette problématique. En effet, en physico-chimie, la question de l'observation directe de la nature ne se pose pas vraiment. De plus, toute observation est toujours, quelque soit le domaine des sciences expérimentales considéré, préparée matériellement et réciproquement, toute expérimentation se termine par l'observation de quelque-chose. Enfin, le labeur associé à la production des faits, atténue la distinction faite parfois entre observation et expérimentation qui suppose que la première serait passive et la seconde, active³¹.

La critique du positivisme logique à partir des années 1930 Cette problématique s'inscrit donc globalement dans un débat philosophique plus large sur le statut du fait scientifique, qui a été particulièrement aigu dans les années 1930. En 1935, le bactériologiste, immunologiste et épistémologue polonais Ludwik FLECK (1896–1961), publie *Genèse et développement d'un fait scientifique*, ouvrage resté longtemps méconnu³². Il y développe une analyse épistémologique du fait scientifique à partir de l'histoire de la mise au point d'un test diagnostique de la syphilis (le test de WASSERMANN) qui a dû subir énormément de retouches et modifications par une communauté entière de chercheurs avant d'être utilisable en clinique. Pour lui, la découverte pure et simple d'un fait scientifique n'existe pas. Son établissement est très progressif et résulte de l'effort d'un « collectif de pensée » durant lequel émerge un ensemble de pratiques et de concepts constituant un « style de pensée »³³ pouvant même conduire à une nouvelle spécialité, par exemple ici la sérologie. L'apprentissage joue alors un rôle décisif dans la manière dont les chercheurs perçoivent les phénomènes.

De même, dans ces années, l'épistémologie de Gaston BACHELARD affirme que l'esprit scientifique doit savoir poser les problèmes et que, dans la mesure où toute connaissance est

29. Sur cette question, voir par exemple le développement de : [SOLER 2009, p. 99].

30. FOUCAULT 1975, p. 262.

31. Cette question est discutée en page 108.

32. On peut trouver une biographie de FLECK par Ilana LÖWY dans la préface de l'ouvrage [FLECK 1935 (trad. 2008)].

33. J'explique ces deux notions en page 110.

une réponse à une question, « rien n'est donné ; tout est construit »³⁴. Les instruments jouent un rôle dans ce mécanisme. Dans le *Nouvel esprit scientifique*, il décrit le phénomène comme « trié, filtré, épuré, coulé dans le moule des instruments, produit sur le plan des instruments »³⁵. Et comme les instruments ne sont que des « théories matérialisées », les phénomènes « portent de toutes parts la marque théorique »³⁶. Par conséquent, pour BACHELARD, la phénoménologie scientifique ne peut être qu'une *phénoménotechnique*. Cette notion recouvre donc deux aspects : 1. le phénomène est le produit d'instruments 2. l'instrument est une théorie matérialisée. BACHELARD a aussi développé dans *La formation de l'esprit scientifique* des passages importants sur la déformation et la rectification permanente des concepts par la possession d'une technique qui incitent à chercher dans l'étude de l'usage des appareils des mécanismes de la construction des faits³⁷.

Dans les années 1930 également, Alexandre KOYRÉ (1892–1964) introduit ses *Études galiléennes* en signalant que « le caractère expérimental de la science classique en forme [...] un des traits les plus caractéristiques » mais qu'il « s'agit là d'une équivoque [car] l'expérience dans le sens de l'expérience brute, d'observation du sens commun, n'a joué aucun rôle, sinon celui d'obstacle »³⁸. En effet, dans la science de GALILÉE (1564–1642), les concepts ne sont pas tirés de l'expérience mais lui sont supposés³⁹.

C'est donc le problème de l'observation qui apparaît dans ces années, sur fond de contestation du positivisme logique et de la philosophie de Rudolph CARNAP (1891–1970)⁴⁰. Les positivistes logiques distinguent les énoncés d'observation et les énoncés théoriques. CARNAP nomme dans un premier temps les énoncés du premier type, *énoncés protocolaires* et affirme que le langage protocolaire est indépendant de toute théorie scientifique. Son objectif est d'analyser la logique qui fonde le mécanisme permettant de passer des énoncés protocolaires aux énoncés scientifiques⁴¹. Cette thèse a été rapidement contestée, comme nous venons de le voir, mais a eu le mérite de reposer la question de la base empirique de la science.

Plus récemment, en 1997, dans le contexte des débats épistémologiques « post-Kuhnien »⁴², Peter GALISON présente dans *Image and Logic* deux « métaphores » pour renvoyer dos à dos le schéma positiviste logique et l'ensemble des philosophies remettant en cause l'existence d'une base empirique invariante, ces dernières ayant pris l'ascendant dans l'épistémologie au cours des années 1960. Le positivisme logique est présenté comme un ensemble de théories se succédant dans le temps sous forme de blocs au dessus d'une base commune d'observations et d'expériences, tandis que les épistémologies anti-positivistes sont schématisées par une succession de blocs théoriques déterminant chacun un ensemble d'observations ne faisant sens que relativement à ces théories⁴³. L'un de ces schémas épistémologiques est le système des paradigmes de Thomas KUHN⁴⁴. GALISON définit à partir de ces deux métaphores une troisième, dans laquelle

34. BACHELARD 1938 (ed.1989), p. 14.

35. BACHELARD 1934 (ed.1968), p. 15.

36. *Ibid.*, p. 15.

37. Voir : [BACHELARD 1938 (ed.1989), p. 61]. Je reviens sur ce point en page 106.

38. KOYRÉ 1966, p. 13.

39. *Ibid.*, p. 78.

40. Voir la critique de FLECK [FLECK 1935 (trad. 2008), p. 161].

41. Voir : [BARBEROUSSE, KISTLER et LUDWIG 2000, p. 14-21]

42. L'expression est empruntée à : [SOLER 2009, p. 270].

43. GALISON 1997, p. 784-797.

44. Sur les paradigmes de KUHN, une analyse détaillée peut être consultée dans [SOLER 2009, p. sqq. 225]. J'en reparle également en page 298.

des blocs autonomes, qu'il appelle des *subcultures*, constitués par des domaines expérimentaux, théoriques ou désignant des fabricants d'instruments, évoluent selon des périodisations différentes⁴⁵. Cette métaphore du « mur de brique »⁴⁶ apporte un schéma épistémologique qui évite la surdétermination des théories par l'expérience ou l'inverse.

Ambiguïté de la « charge théorique » et intérêt pour le problème de l'observation Le statut de l'observation et du fait est donc un problème important en épistémologie et la critique du positivisme logique a renvoyé le balancier dans une direction inverse excessive comme le décrit GALISON, celle de la surdétermination des faits par la théorie. En particulier, l'expression « théorie matérialisée » à propos des instruments peut conduire à la conclusion que l'analyse épistémologique de l'observation n'a aucun intérêt. Dans *Concevoir et expérimenter*, Ian HACKING pense également que c'est de la réaction aux philosophies positivistes qu'ont émergé des conceptions de l'observation la rendant très secondaire par rapport à la théorie⁴⁷. De plus, pour HACKING, la question des faits est victime de deux « modes philosophiques distinctes » : parler essentiellement de la façon dont sont énoncés les faits ou bien être convaincu que tout fait porte une *charge théorique*⁴⁸. Pourtant, selon lui, la « science expérimentale est plus indépendante de la théorie que ce que l'on veut bien admettre généralement »⁴⁹, ce qu'affirme également GALISON en définissant des *subcultures* expérimentales et théoriques ayant chacune « leur propre vie »⁵⁰.

Il sera alors question pour moi d'examiner la manière dont sont affirmés les faits en redonnant du sens à l'étude épistémologique de l'observation de laboratoire, sans focalisation exclusive sur la « charge théorique » ni sur les techniques d'énonciation des faits. Cette optique se justifie d'autant plus que la chimie est essentiellement au XIX^e siècle une science de laboratoire.

I.2.2 La dimension matérielle de la chimie

La science procède en partie de techniques matérielles. L'historienne Françoise WAQUET a consacré un ouvrage récent à ce sujet, *L'ordre matériel du savoir*⁵¹. Elle y analyse les usages de ce qu'elle appelle les « techniques intellectuelles », c'est-à-dire l'ensemble des « “outils” employés pour repérer et traiter l'information, pour produire et transmettre le savoir »⁵². Ces dernières regroupent les écrits, les images, les instruments et objets, les techniques numériques et sont ordonnées par des techniques telles que le séminaire, les publications, des moyens de classement graphique mais aussi par des gestes. À leur tour, elles sont mêlées aux éléments du savoir liés au langage, aux données chiffrées ou aux perceptions sensorielles pour donner ce que F. WAQUET appelle un « ordre mixte » puis un « ordre raisonné » du savoir. D'autres approches philosophiques ou de sciences sociales se sont consacrées à cette question. Dans l'ouvrage *Think Knowledge*, Davis BAIRD s'intéresse plus spécifiquement aux instruments. Pour

45. GALISON 1997, p. sqq. 797.

46. Expression empruntée à : [DARIGOL 2001, p. 256].

47. HACKING 1983 (trad. 1989), p. 275.

48. *Ibid.*, p. 273.

49. *Ibid.*, p. 9.

50. GALISON 1997, p. 8.

51. En introduction, elle renvoie à un autre ouvrage récent sur cette même question dirigé par François JACOB : *Lieux de savoirs. 2. Les mains de l'intellect* [WAQUET 2015, p. 8].

52. *Ibid.*, p. 8.

lui, les dispositifs matériels représentent une forme de connaissance scientifique en soi en complément des mots et des équations et incarnent une dimension épistémologique essentielle, une « connaissance matérielle », dont l'étude est encore incomplète⁵³. Dans l'ethnologie de laboratoire proposée par Bruno LATOUR et Steve WOOLGAR en 1979, une partie du matériel joue le rôle d'« inscripteurs », c'est-à-dire d'instruments « capables de transformer une substance matérielle en un chiffre ou un diagramme » insérables ensuite dans la production écrite du laboratoire⁵⁴. Dans ces différentes approches, la science est donc décrite comme constituée d'éléments matériels constitutifs de la production du savoir. Examinons cet aspect dans le cas de la chimie.

« Les chimistes font travailler la matière » : un invariant épistémologique ? B. BENSUADE-VINCENT pense que la spécificité épistémologique de la chimie est de produire des connaissances en *mettant la matière au travail*. Pour elle, comprendre la chimie nécessite d'accepter que « la mise au travail d'une population d'entités matérielles [...] est [...] une marque distinctive des pratiques conceptuelles des chimistes, aussi frappante que leur scepticisme légendaire »⁵⁵ et que la matière des chimistes soit une matière agissante⁵⁶. Mary Jo NYE souligne, quant à elle, que les molécules des chimistes du XIX^e siècle ne sont pas des petites sphères dont on étudie les mouvements et les chocs mais des entités interagissant avec l'extérieur⁵⁷. Les chimistes produiraient ainsi leur propre objet d'étude, les corps, et élaboreraient des théories expliquant ce qu'ils font. Les techniques de production d'espèces font donc partie du savoir. Pour Ursula KLEIN et Wolfgang LEFÈVRE, dans *Materials in Eighteenth-Century Science : A Historical Ontology*, l'objet d'étude des chimistes n'est pas donné par avance mais est défini au cours du temps en relation avec les opérations qu'ils réalisent. Le cas étudié est celui des corps organiques avec le passage d'une chimie des plantes au XVIII^e siècle à une chimie du carbone à la fin des années 1820⁵⁸. Cette prééminence accordée à l'activité de production de corps dans la création des connaissances doit être nuancée à partir des décennies 1920-1930. Selon Carsten REINHARDT, les méthodologies chimiques ont considérablement changé avec l'apport de techniques instrumentales venant de la physique. Dans *Shifting and rearranging*, il montre que les techniques telles que la [spectroscopie de résonance magnétique nucléaire*](#) ou la [spectrométrie de masse*](#) ont été non seulement importées dans le champ chimique mais retravaillées théoriquement par les chimistes qui, ce faisant, ont défini de nouvelles méthodes d'identification des structures moléculaires, moins centrées sur le résultat de réactions chimiques. Progressivement, les chimistes auraient donc délaissé la détermination de la constitution des corps par analyse des produits de leurs réactions en donnant directement une carte d'identité moléculaire grâce à de nouveaux instruments de précision⁵⁹. Quoi qu'il en soit, y compris à partir des années 1920,

53. BAIRD s'appuie en introduction sur l'exemple du moteur de FARADAY ou plus exactement sur plusieurs dispositifs de 1821 montrant qu'une combinaison entre électricité et magnétisme provoque une rotation. Deux signes indiquent que ces dispositifs ont été des connaissances en soi : la théorie de l'époque n'expliquait pas le fonctionnement de ces moteurs (et ne l'explique toujours pas dans tous leurs détails) et Michael FARADAY a diffusé ses travaux par envoi de reproduction des dispositifs à ses pairs [BAIRD 2004, p. 2-3].

54. Voir : *La vie de laboratoire, la production des faits scientifiques* [LATOUR et WOOLGAR 1979 (ed. 1986, trad. 1996), p. 42].

55. BENSUADE-VINCENT 2005, p. 223.

56. *Ibid.*, p. 228.

57. NYE 1993a, p. 70.

58. KLEIN et LEFÈVRE 2007, p. 291-294.

59. REINHARDT 2006, p. 1-2.

le matériel apparaît comme étant d'une très grande importance dans tout travail chimique⁶⁰, à tel point que l'on peut s'attendre à trouver des relations entre nouveautés dans les techniques de laboratoires et modification des méthodologies et des théories. Il est donc préférable, en histoire de la chimie, de ne pas déconnecter l'étude d'un concept ou de plusieurs concepts des gestes et du matériel et la caractérisation de ce qui peut distinguer physique, chimie et même chimie industrielle tient peut-être beaucoup à la manière dont ce dernier est utilisé. C'est ce que suggère REINHARDT lorsqu'il affirme qu'une même technique correspond à des significations théoriques différentes selon les utilisateurs⁶¹.

Les instruments et la quantification en chimie La chimie tend vers plus de mathématisation au cours du XIX^e siècle. Mais selon moi, cela ne doit pas être interprété comme le résultat de l'application directe des théories de physique à la chimie⁶². En fait, entre 1850 et les années 1880, la thermodynamique par exemple n'est pas encore complètement constituée et il serait intéressant justement de se demander comment les travaux chimiques y collaborent⁶³. De plus, il suffit de se replonger dans le conflit entre « énergétistes » et « atomistes » de la fin du XIX^e siècle ou de relire les premières pages de *La théorie physique, son objet, sa structure* de Pierre DUHEM (1861–1916) pour comprendre que la nature explicative des théories physiques ne fait pas l'objet d'un accord entre les physiciens à ce moment⁶⁴. Il n'est donc pas certain que la chimie ait évolué à cette époque par la simple application des théories physiques.

En revanche, on peut constater une tendance globale dans les sciences à la quantification et à la mesure. C'est une marque de cette époque car un grand nombre de sciences physiques n'avait pas recours aux mesures, au sens où nous l'entendons aujourd'hui, avant les années 1840⁶⁵. Thomas KUHN distingue les sciences traditionnelles (optique, astronomie et mécanique) qui se sont appuyées sur des instruments de mesure dès le XVII^e siècle et les « sciences baconiennes » (étude de la chaleur, de l'électricité, du magnétisme et chimie) qui n'ont connu ce type de changement qu'au milieu du XIX^e siècle⁶⁶. L'introduction de la quantification en chimie a peut-être même suivi, selon lui, une voie qui lui est propre et qui commence dans la deuxième moitié du XVIII^e siècle avec l'utilisation de la balance puis d'autres instruments de précision comme les *gazomètres** ou *calorimètres**⁶⁷, raison pour laquelle Antoine Laurent de LAVOISIER (1743–

60. Même dans les domaines récents de la « chimie computationnelle », l'ordinateur est après tout un instrument.

61. « A mass spectrometer, even if technically unchanged, encoded different theoretical meanings for physicists measuring nuclear forces in the 1920s, industrial collecting compound data in the 1940s, and natural products chemists disentangling molecular structures in the 1960s » [REINHARDT 2006, p. 19].

62. La définition qu'en donne B. WOJTKOWIAK par exemple pourrait le laisser penser : « l'objet de cette discipline est de traiter sous l'angle physique, toutes les branches de la chimie » [WOJTKOWIAK 1988, p. 135].

63. LE CHATELIER remarque dans une notice biographique sur RÉGNAULT que ses travaux sur les mesures de chaleurs spécifiques étaient classés dans les années 1840 en chimie alors qu'on les aurait qualifiés de physiques à la fin du XIX^e siècle [LE CHATELIER 1911].

64. P. DUHEM définit une théorie physique ainsi : « Une théorie physique n'est pas une explication. C'est un système de propositions mathématiques, déduites d'un petit nombre de principes, qui ont pour but de représenter aussi simplement, aussi complètement et aussi exactement que possible, un ensemble de lois expérimentales » [DUHEM 1906 (rééd. 1914 parue en 2007), p. 44].

65. Voir : [HACKING 1983 (trad. 1989), p. 377] et [KUHN 1977 (trad. 1990), p. 295].

66. *Ibid.*, p. 290-296.

67. T. KUHN pense que pour la chimie le repérage des premiers contacts entre théorie et mesure est peut-être impossible [*ibid.*, p. 295]. À ce propos, le terme de « révolution retardée » par rapport au XVII^e siècle est employé dans : [SHAPIN 1996 (trad. 1998), p. 14]. M.-J. NYE considère que la volonté de VENEL de placer la chimie à côté de la « physique calculée » illustre cette tendance quantitative [NYE 1993a, p. 50] alors que B. BENSUAUDEVINCENT pense que c'est LAVOISIER qui en est vraiment l'initiateur [BENSUAUDEVINCENT 1994, p. 140]. G.-

1794) est parfois considéré comme le premier physico-chimiste⁶⁸. Puis, à partir du début du XIX^e siècle, le programme de détermination des poids atomiques tel que le conduit Jöns Jacob BERZELIUS (1779–1848) par exemple, est caractérisé par la recherche d'une grande précision numérique avec des valeurs à plusieurs décimales. De même, les lois volumétriques de Louis-Joseph GAY-LUSSAC (1778–1850) ou les déterminations de poids atomiques de Jean-Baptiste DUMAS (1800–1884) sont des programmes de recherche quantitative.

Comprendre ce qu'est la chimie physique ne doit donc pas être envisagé sous l'angle de l'application des théories de la physique à la chimie mais sous celui de la manière spécifique dont les chimistes utilisent leurs appareils et cherchent à faire évoluer leur science dans le sens proposé par l'époque. Ce problème de la quantification constitue donc une raison supplémentaire de s'intéresser au matériel et aux instruments de laboratoire.

Le travail collectif de laboratoire entre arts chimiques et philosophie expérimentale Dans un article sur l'histoire du « laboratoire », Ursula KLEIN montre qu'avant le XIX^e siècle, le terme renvoie essentiellement à un endroit où sont conduites des opérations chimiques de distillation, combustion, dissolution et autres. De plus, le laboratoire n'est pas vraiment propre aux institutions scientifiques mais constitue surtout un lieu de production artisanale chimique permettant le développement en tandem d'un savoir technique et de connaissances⁶⁹. Le terme de laboratoire ne sera adapté à l'ensemble des sciences qu'à partir du XIX^e siècle⁷⁰. Pour d'autres domaines de la *philosophie expérimentale*, des espaces d'expérimentation différents existent, dont les « cabinets de physique » et les observatoires⁷¹. U. KLEIN a par ailleurs mis en évidence la proximité du développement du cadre conceptuel du *composé chimique* et des arts pharmaceutiques et métallurgique au XVIII^e siècle⁷².

Ma thèse va montrer que ce lien entre chimie en tant que technique de production et chimie en tant que science persiste au XIX^e siècle et que les faits dont il sera question sont établis dans cette interaction. Beaucoup d'historiens des sciences et des techniques considèrent que la chimie appliquée n'est pas un sous-domaine de la chimie pure, mais que l'on a affaire à deux domaines du savoir très proches et échangeant en permanence des méthodes, des concepts et des techniques⁷³, ce qui délimite une chimie que Bernadette BENSAUDE-VINCENT qualifie d'« hybride de science et de technique »⁷⁴. C'est pourquoi, finalement, les développements de la mécanique chimique au milieu du XIX^e siècle puis de la chimie physique sont particulièrement ancrés dans le rapport entre science et industrie⁷⁵. Or, dans ce processus, l'analyse de l'échange d'instruments est intéressante car d'une part, la circulation des techniques est aisément repérable

L. TURNER précise qu'il faut aussi prendre en compte les travaux de DALTON dans cette évolution vers une « chimie numérique » [TURNER 1983, p. 212].

68. Voir par exemple : [GUÉRON et MAGAT 1971].

69. KLEIN 2008, p. 779-780.

70. *Ibid.*, p. 770-771.

71. [*ibid.*, p. 772]. Sur les laboratoires de chimie, on peut consulter également : [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 65, 66] et [TOMIC 2010, p. 23-24].

72. Je développe cet aspect et donne les références de ses écrits en page 215.

73. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995], [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 126-127], [DAUMAS 1979, p. 494-496], [F. CARON 1987] et [F. CARON 1991, p. 88-89].

74. BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 57.

75. C'est ce que soulignent Isabelle STENGERS dans un article sur les théories successives de l'affinité [STENGERS 1989] ou F. CARON, estimant quant à lui que la chimie physique est une discipline nouvelle dont l'essor est étroitement associé aux développements industriels [F. CARON 1991, p. 256].

et d'autre part, elle est connectée à la question de la « mise au travail de la matière » dans l'industrie comme au laboratoire. Plusieurs cas étudiés dans cette thèse le montreront.

L'histoire du laboratoire permet également de comprendre qu'au début du XIX^e siècle, il se présente d'une part comme un espace de travail collectif pour la recherche et d'autre part comme un lieu d'apprentissage de la chimie par le geste. Les cas du laboratoire-école de Justus von LIEBIG (1803–1873) à l'université de Giessen à partir des années 1830⁷⁶ et de plusieurs laboratoires privés français le montreront⁷⁷. Des travaux sur la réplique historique de techniques analytiques mises au point par LIEBIG indiquent quant à eux l'importance en chimie au XIX^e siècle de l'apprentissage sur des dispositifs fiables, simples, rapides et faciles à reproduire⁷⁸. L'étude de la matérialité du laboratoire en tant que lieu de travail collectif permet alors d'aller vers la question des groupes de chercheurs produisant les faits.

I.2.3 Saisir la production des faits par le matériel, les collectifs humains, les récits d'expériences et les pratiques

La prise en compte de l'activité de groupes est essentielle au questionnement épistémologique. Dans cette optique, on s'intéresse souvent à des époques rapprochées car il est alors possible de rassembler des *interviews*, ou de mettre en œuvre une ethnologie du laboratoire⁷⁹. Mais comment examiner le problème de l'établissement des faits par des groupes dans le cas d'époques plus lointaines ? Plusieurs travaux d'orientations différentes permettent de dégager une première conclusion méthodologique dans laquelle le matériel est un angle d'approche intéressant.

Dans *l'institution de la science et l'expérience du vivant*⁸⁰, Claire SALOMON-BAYET montre que pour comprendre comment l'expérience sur le vivant a pris forme entre le milieu du XVII^e siècle et la fin du XVIII^e siècle, il faut étudier « l'entrecroisement des indices matériels qui doit permettre de désigner le lieu et le travail qu'il rend possible »⁸¹ établissant une liste d'« indicateurs épistémiques » tels que le laboratoire, les crédits de fonctionnement, les instruments et les dispositifs expérimentaux⁸². Dans une étude couvrant sensiblement la même période, Christian LICOPPE analyse la rhétorique des récits d'expériences chez les physiciens (ou philosophes naturels) et les chimistes français et anglais en cherchant à comprendre de quelle manière elles font preuve en relation avec les dispositifs matériels⁸³. Dans *Leviathan et la pompe à air*, Steven SHAPIN et Simon SCHAFFER montrent que, dans l'Angleterre du XVII^e siècle, trois « technologies » sont utilisées par Robert BOYLE (1627–1691) pour établir des faits et imposer sa conception de la science expérimentale : une technologie littéraire, une technologie matérielle

76. Sur le laboratoire de LIEBIG, voir : [BROCK 1997], [NYE 1993a, p. 52], [MORELL 1972]. J'en reparle en page 53.

77. Notamment les laboratoires privés de Jean-Baptiste DUMAS (voir la page 47) et Jules PELOUZE (1807–1867) (voir la page 178). Au début des années 1860, le laboratoire de Charles Adolphe WURTZ (1817–1884) à la Faculté des sciences de médecine de Paris est également une structure privée (voir la page 201).

78. USSELMAN et al. 2005, p. 45–47.

79. Voir *La vie de laboratoire, la production des faits scientifiques* [LATOUR et WOOLGAR 1979 (ed. 1986, trad. 1996)].

80. Voir : [SALOMON-BAYET 1978].

81. *Ibid.*, p. 402.

82. Pour les sciences du vivant elle tient compte également de la liste des animaux pris comme « instruments d'accroissement de la connaissance » et du passage à l'expérimentation sur l'homme [*ibid.*, p. 406–416].

83. LICOPPE 1996.

et une technologie sociale⁸⁴.

Pour comprendre la production de faits à des époques éloignées, les exemples précédant suggèrent donc d'articuler histoire des pratiques matérielles, analyse des récits d'expériences et dimension sociale. L'approche sociologique de SHAPIN et SHAFFER insiste sur la relation entre l'ordre social et les processus cognitifs⁸⁵ mais je ne chercherai pas, pour ma part, à rattacher systématiquement les méthodologies d'établissement du fait scientifique à l'ordre social. La modalité avec laquelle je manipulerai les facteurs sociaux sera celle de l'activité collective ainsi que l'organisation du travail de laboratoire en partant de l'idée que ce sont des collectifs organisés qui produisent des faits. Le découpage ternaire précédent rejoint les conclusions d'autres auteurs ayant étudié la relation entre faits et matériel. HACKING écrit en 1992 que les sciences de laboratoire mûrissent par ajustement mutuel d'idées, d'éléments matériels et de « marques », ces dernières désignant la collecte et le traitement des données⁸⁶. Il insiste donc pour sa part plus sur les données que sur la rhétorique de la preuve. Peter GALISON conclut en 1997 que l'histoire de la microphysique peut se faire selon trois niveaux : celle des instruments, celles des théories et celles des modes d'organisation des laboratoires⁸⁷. Pour lui, la prise en compte des idées est donc importante et le mode d'organisation du travail doit être étudié. Dans tous ces travaux ressort finalement globalement la nécessité de faire l'histoire du matériel et de la croiser avec celle des idées, des méthodologies, des techniques rhétoriques et d'inscrire le tout dans des collectifs humains.

L'angle d'étude du matériel de laboratoire adopté ici dans le but de comprendre la production de faits rapproche mes recherches du « tournant pratique des études sur les sciences », catégorie de travaux en expansion depuis les années 1980 qui ne constitue cependant pas un ensemble vraiment homogène⁸⁸. L'attention y est déplacée des produits stabilisés de la science, faits et théories tels qu'énoncés dans les publications et les manuels, vers les « séquences d'actions concrètes situées dans tous les détails de leurs caractéristiques contextuelles spécifiques »⁸⁹. Il s'agit de tenter d'observer la science « en train de se faire » plutôt que la science en tant que produit linguistique et théorique stabilisé. Les objectifs des auteurs sont variables. Il peut s'agir de mettre en valeur les aspects sociaux de la science ou le rôle spécifique d'éléments matériels tels que les instruments ou par exemple, dans la science contemporaine, les ordinateurs. Ici les pratiques concernant les appareils pourront concerner le laboratoire mais aussi les pratiques argumentatives dans les controverses, l'enseignement en amphithéâtre ou le transfert de méthodes mises au point au laboratoire vers des activités artisanales ou manufacturières. Selon L. SOLER, le « tournant pratique » des études sur les sciences peut également contribuer à aborder la question de la contingence⁹⁰, ce qui permet ici d'envisager de comprendre les raisons d'une séparation ultérieure de la mécanique chimique en thermodynamique et cinétique chimiques.

84. Voir : [SHAPIN et SCHAFFER 1985 (trad. 1993), p. 78-80]. SHAFFER a expliqué ultérieurement que ces termes auraient pu être traduits autrement en français : *technique rhétorique* à la place de technologie littéraire et *technique* à la place de technologie matérielle, voir entretien [RABIER et RUELLET 2009, p. 267].

85. [SHAPIN et SCHAFFER 1985 (trad. 1993), p. 331]. J'en reparle en page 297.

86. HACKING 1992.

87. GALISON 1997, p. 424-426.

88. Pour une synthèse de ces travaux, voir : [SOLER 2009, p. 269-277]. On y classe en général des travaux anglo-saxons issus des « science studies », les travaux initiaux de Bruno LATOUR d'ethnologie des sciences, ceux de Ian HACKING ou Peter GALISON. Léna SOLER les qualifie également de « post-kuhniens » [*ibid.*, p. 270].

89. *Ibid.*, p. 271.

90. *Ibid.*, p. sqq. 297.

I.2.4 Bornes géographiques et temporelles

La France comme espace d'échange Le choix de la France comme espace géographique est premièrement lié à la question du « style national » au sens de Mary Jo NYE⁹¹. Même si l'idée d'un seul style national est discutable car ma thèse montre plusieurs manières d'aborder la mécanique chimique en France, elle permet de questionner le fait qu'une ligne de recherche particulière basée sur les phénomènes de dissociation à haute température et impliquant la maîtrise de la manipulation des gaz soit apparue en France et ait joué un rôle si important par la suite en mécanique chimique⁹². Pourquoi les techniques de voie sèche semblent-elles particulièrement bien maîtrisées en France ? S'agirait-il d'une sorte de « tradition » de recherche héritée de la maîtrise de la chimie pneumatique et de l'*analyse élémentaire** par les générations précédentes⁹³ ? S'agirait-il plutôt de données institutionnelles telles que l'existence du Corps des Mines possédant des moyens matériels sur tout le territoire et disposant d'un savoir-faire dans le domaine des hautes températures ? La notion de « style national » ne doit pas conduire par ailleurs à l'idée de savants isolés et n'échangeant qu'à l'échelle de la nation. Les publications que j'ai analysées mettent en évidence de nombreux liens entre chimistes français, anglais, allemands, belges et suisses⁹⁴. Le cadre national permet plutôt pour moi d'examiner les conséquences du partage de techniques, de pratiques et de méthodologies à l'échelle d'un pays, favorisé par des positions institutionnelles communes. Il peut alors être considéré comme un espace de circulation de techniques, de méthodologies et de thèmes de recherches ouvert à l'étranger sur la question de la généalogie des appareils et de la circulation des idées. De plus, une ouverture internationale sera envisagée à plusieurs reprises dans la mesure où les faits nouveaux de voie sèche établis en France ont des conséquences sur l'ensemble de la mécanique chimique.

Une période initiatrice d'un questionnement nouveau Au milieu du XIX^e siècle, la combinaison de progrès dans les techniques de voie sèche et des développements des théories mécaniques de la chaleur a un effet accélérateur sur l'évolution de la mécanique chimique. Ces dernières se développent significativement à partir de 1850⁹⁵ après les travaux du polytechnicien Nicolas Léonard Sadi CARNOT (1796–1832) de 1824 et les réflexions sur l'équivalence entre travail et chaleur des années 1840 de James Prescott JOULE (1818–1889) et Julius Robert von MAYER (1814–1878)⁹⁶. L'indice d'une conséquence de ces travaux sur la chimie apparaît dans les années 1840 avec les écrits du britannique William GROVE (1811–1896)⁹⁷. L'une des premières publications importante en mécanique chimique par voie sèche écrite par Henri

91. M.-J. NYE a montré l'intérêt de définir un *style national* en raison des appartenances institutionnelles par un ensemble de critères en forme d'oppositions telles que : abstrait/concret, individualiste/coopératif, travaux fragmentés/rassemblés, urbain/puritan, chauvin/touristique, classique/contemporain. Les termes « chauvin » et « touristique » font référence à l'ouverture internationale [NYE 1993b, p. 37-41].

92. Sur la notion de *style* en général, voir : [GAYON 1996a].

93. Marcelin BERTHELOT suggère cette hypothèse dans : [BERTHELOT 1906, p. VI].

94. À la création du *Journal de chimie physique* par le chimiste suisse Philippe-Auguste GUYE en 1903, on observera une intensification des collaborations entre français et suisses. Les techniques du laboratoire d'Henri MOISSAN (1852–1907) en haute température au début du XX^e siècle en témoignent [LE MEUR 2010, p. 36].

95. Avec le mémoire de Rudolf Julius Emmanuel CLAUSIUS (1822–1888), *sur la force motrice de la chaleur* suivi des publications de William THOMSON (1822–1892), futur Lord Kelvin, sur la *théorie dynamique de la chaleur*.

96. Ce contexte est exposé en page 115.

97. GROVE fait une relation entre affinité chimique et chaleur (voir la page 115).

DEVILLE date de 1857⁹⁸, mais je prendrai en compte la petite dizaine d'année la précédant, durant laquelle DEVILLE s'installe au laboratoire de l'ENS*, car elle permet de comprendre son cheminement de recherche. À ce contexte scientifique général s'ajoutent des facteurs politiques propres à la France. La révolution de 1848 provoque plusieurs changements institutionnels et d'occupation de chaires universitaires. De plus, l'engagement de Napoléon III en faveur des sciences est bien connu⁹⁹ et favorise des travaux à la frontière avec l'industrie comme ceux de DEVILLE sur l'aluminium. Plus tard au cours de la période étudiée, une impulsion significative est donnée aux recherches de mécanique chimique par l'amélioration des conditions matérielles de plusieurs laboratoires avec la création de l'École pratique des hautes études (EPHE)* en 1868 (voir la page 253).

Quant à la borne terminale de 1884, elle correspond à la multiplication de publications de traités, dont celui de VAN'T HOFF, *Études de dynamique chimique*¹⁰⁰, se poursuivant par l'émergence de la chimie physique avec la revue *Zeitschrift für Physikalische Chemie* en 1887. Ce moment coïncide en France avec le début de l'expansion du nombre de laboratoires sur tout le territoire en raison de la création des instituts des facultés de sciences. Parallèlement, la chimie physique est favorisée par l'essor de l'électricité. Les études de voie sèche se généralisent soit dans des travaux de chimie minérale ou organique dans lesquels des concepts tels que la dissociation ou la vitesse de réaction servent de moyens de caractérisation chimique, soit dans des études orientées vers la chimie physique. Une autre période s'ouvre donc¹⁰¹.

I.3 Une méthodologie d'enquête historique sur les appareils de laboratoire

I.3.1 Repères bibliographiques sur le rôle épistémologique des instruments scientifiques

Les instruments n'ont pas été beaucoup étudiés en histoire des sciences et en épistémologie mais connaissent un regain d'intérêt depuis les années 1980¹⁰². On trouve schématiquement trois types d'études. Le premier les situe par rapport à l'histoire des fabricants d'instruments et à l'évolution des techniques¹⁰³. Le second analyse leur rôle vis-à-vis de la production de connaissances et le troisième s'intéresse à la réplique historique des expériences.

Par rapport à ma problématique, la deuxième catégorie doit être évoquée plus en détails. Dans *La théorie physique, son objet, sa structure* de 1906, Pierre DUHEM consacre un cha-

98. « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a].

99. Voir : [CROSLAND 1976].

100. VAN'T HOFF 1884.

101. Je donne des sources bibliographiques sur ces questions en page 394.

102. Au congrès de la Société française d'Histoire des sciences et des techniques de Lyon en avril 2014, une session sur le rôle des instruments a été organisée par Jérôme FATET. J'y ai présenté le début de mes recherches [LE MEUR 2016a]. On peut signaler quelques études anciennes de Maurice DAUMAS, notamment pour la chimie, sur les instruments utilisés par LAVOISIER [DAUMAS 1955]. Voir aussi sur des fabricants d'instruments anciens : [DAUMAS 1950]. Dans les trente dernières années sont parues des études sur le rôle des instruments, surtout du côté des historiens, épistémologues et sociologues anglo-saxons. C. BLONDEL en a donné un panorama à la fin des années 1990. Voir : [BLONDEL 1997, p. 158]. Sur les instruments du XIX^e siècle : [TURNER 1983].

103. Par exemple sur les instruments astronomiques dans : [BLONDEL, PAROT et al. 1989]. Sur les fabricants d'instruments : [BEAUDOIN 2005]. Sur les instruments de chimie au XIX^e siècle [TURNER 1983], [VIEL 2002].

pitre à « l'expérience de physique » en abordant la question des instruments en lien avec celle du fait. Il faut, selon lui, distinguer instrument réel et instrument théorique, ce qui rappelle le deuxième aspect de la définition de la phénoménotéchnique de BACHELARD selon laquelle tout instrument est une théorie matérialisée. J'ai montré en quoi cette expression peut être nuancée (voir la page 20). Selon des travaux épistémologiques plus récents il faut par ailleurs dépasser une autre idée limitant l'instrument à la seule fonction métrologique. J'ai par exemple déjà cité les réflexions de D. BAIRD (voir la page 20). Concernant les mathématiques ou la philosophie naturelle au XVII^e siècle, J.A. BENETT distingue les instruments mathématiques servant à résoudre des problèmes (calcul d'une latitude, traçage d'un plan) et les instruments servant à « investiguer », ce qui conduit à une autre approche de la philosophie mécanique du XVII^e siècle¹⁰⁴. Un article d'E. BARBIN montre que les relations mathématiques entre les « effets » qui règlent le monde sont établies par la composition d'instruments¹⁰⁵. Dans le domaine de l'électricité, Christine BLONDEL établit à propos du *galvanomètre DEPREZ-D'ARSONVAL* *¹⁰⁶ les rôles respectifs de l'inventeur, du savant et du fabricant d'instruments¹⁰⁷ dans la circulation de savoir-faire entre un domaine émergent, l'électricité industrielle, et la physiologie. Sa démarche consiste à mettre en contexte les fonctionnalités techniques de l'objet par l'analyse du processus de création de l'instrument et par la compréhension des intentions du scientifique l'utilisant. Plus spécifiquement, en histoire de la chimie, il faut citer l'ouvrage de F. HOLMES et T. LEVERE et les travaux de Carsten REINHARDT, déjà cités, portant principalement sur le rôle de l'instrumentation en chimie à une époque récente¹⁰⁸ ou encore le très complet *Histoire de la thermochimie* de Louis MEDARD et Henri TACHOIRE sur l'histoire des calorimètres et de leur lien avec la prise en compte des échanges de chaleur en chimie¹⁰⁹. Tous ces travaux récents ont montré qu'il faut envisager l'instrumentation sous d'autres angles que celui de la théorie matérialisée et ne pas la limiter à son rôle métrologique.

Les répliques historiques d'expériences vont dans ce sens. En chimie, une étude récente sur le *tube de LIEBIG* * donne des conclusions sur la reproductibilité des expériences en chimie et sur l'importance de l'apprentissage par le geste¹¹⁰. Une différence d'intégration au monde des artisans et des fabricants d'instruments entre chimistes et physiciens au XIX^e siècle et l'habitude particulière des chimistes de travailler avec du matériel en verre, modulaire et peu coûteux sont également mises en évidence¹¹¹. Les répliques historiques ont souvent pour objectif de résoudre des débats épistémologiques sur le rôle des instruments. L'idée est de reproduire des expériences dans les conditions d'une époque donnée pour pouvoir répondre à des interrogations telles que les possibilités métrologiques ou la reproductibilité¹¹². Leurs conclusions

104. BENETT 1986.

105. [BARBIN 2013]. Voir aussi [GINGRAS et GODIN 1997] sur le rôle de l'instrumentation en sciences de la nature à partir du XVII^e siècle.

106. BLONDEL 1989.

107. Voir le glossaire des instruments pour quelques détails.

108. [HOLMES et T. H. LEVERE 2000], [REINHARDT 2006].

109. MÉDARD et TACHOIRE 1994.

110. USSELMAN et al. 2005, p. 42-43.

111. *Ibid.*, p. 45.

112. Voir la discussion sur ce thème dans [*ibid.*, p. 47-51]. Cet article contient d'ailleurs un grand nombre d'autres exemples de répliques historiques dans le domaine de la physique. Une controverse épistémologique bien connue concerne les travaux de GALILÉE. Alexandre KOYRÉ conclut dans ses *Études galiléennes* que « l'avènement de la science classique est [...] un retour à Platon » [KOYRÉ 1966, p. 279] et que, chez GALILÉE, « la théorie mathématique précède l'expérience » [*ibid.*, p. 283]. Pour KOYRÉ, les expériences de GALILÉE étaient vraisemblablement imaginées plus qu'effectuées véritablement tant les possibilités techniques de son époque induisaient de sources

permettent aussi d'analyser les débats sur les répliques d'expériences, considérés cette fois entre savants d'une même époque.

I.3.2 Terminologie concernant les instruments

Par une revue bibliographique, je propose maintenant de donner une classification des instruments afin de distinguer leurs rôles au laboratoire puis de préciser l'intérêt de l'étude des *appareils chimiques*¹¹³. Le terme *instrument* (tout court) pour commencer, sera utilisé dans cette thèse au sens général d'un objet matériel construit pour le laboratoire, ou éventuellement la production en atelier. Des catégories peuvent ensuite être définies en croisant trois critères : le rôle, le degré de complexité et enfin, la période de création et d'usage. Concernant ce dernier, C. BLONDEL indique par exemple que le terme d'instrument a pris progressivement au cours du XIX^e siècle le sens d'un instrument de précision, objet destiné à la mesure, à l'observation et au calcul¹¹⁴. D'autres objets jouent un rôle différent en produisant des actions, comme les moteurs. Jusqu'à la fin du XVIII^e siècle le terme de *machine* désignait cette catégorie mais au cours du XIX^e siècle, il a fini par renvoyer plutôt à la production industrielle. Il existe également des modèles matériels simulant des phénomènes (par exemple un simulateur d'aurores boréales) ou permettant de tenir des raisonnements comme les modèles moléculaires de la chimie¹¹⁵.

Si l'on fait maintenant intervenir le degré de complexité, il faut distinguer les instruments sophistiqués des objets élémentaires faciles à manier. Dans le domaine de la chimie, Pierre LAZSLO propose d'employer le terme *outil* pour les objets peu coûteux, facilement utilisables et fournissant une donnée simple¹¹⁶. Il réserve en revanche le terme « instrument » aux appareils de mesure complexes, coûteux, fournissant des résultats nécessitant une interprétation et installés en un lieu dédié, par exemple dans le cas de la [spectrométrie de masse*](#) et de la [spectroscopie de résonance magnétique nucléaire*](#). Mais son analyse étant liée aux mutations instrumentales des années 1930/1950, je préfère, comme en histoire des techniques, réserver le mot « outil » à un objet prolongeant le geste.

Enfin le terme *appareil*, désignant usuellement un objet technique manufacturé, a dans cette thèse un sens particulier correspondant à l'usage des publications du XIX^e siècle. Il désigne un dispositif, ou montage, c'est-à-dire un assemblage réalisé au laboratoire dans un but spécifique à ses utilisateurs. J'approfondis le terme dans la section suivante. La terminologie adoptée est quant à elle résumée dans le tableau I.1.

d'incertitudes et d'erreurs. En 1961, les travaux de Thomas B. SETTLE ont eu pour objectif de reproduire ces expériences pour montrer que les moyens de l'époque permettait la précision affirmée par GALILÉE. Voir le résumé dans : [VAN HELDEN et HANKINS 1994, p. 2].

113. Voir : [BAIRD 2004]. L'introduction d'un volume de la revue *Osiris* consacré aux instruments [VAN HELDEN et HANKINS 1994, p. 4] ou l'article de HACKING montrent également la nécessité de classer les éléments matériels du laboratoire [HACKING 1992, p. 46-48].

114. [BLONDEL 1997, p. 159]. L'instrument de précision peut correspondre par exemple à un [polarimètre*](#), un microscope, un télescope ou un sextant (mesure d'un angle).

115. Ces catégories définies par le rôle correspondent à la classification donnée par D. BAIRD [BAIRD 2004]. Je la détaille en page 141.

116. Exemples : balance, thermomètre, sèche-cheveux, évaporateur rotatif, chromatographe, alambic [LAZSLO 2002, p. 172].

Terme	Définition	Exemples
Instrument (sens général)	Objet matériel de laboratoire au sens large.	***
Appareil (sens général)	Objet manufacturé constitué de plusieurs organes, c'est-à-dire instrument relativement sophistiqué fourni par un fabricant spécialisé.	bec Bunsen
Instrument de mesure (simple)	Renvoie une mesure, sans que l'utilisateur n'ait besoin d'être formé. Facilement déplaçable.	thermomètre, manomètre
Instrument de mesure de précision	Permet une mesure ou une observation complexe, résultat d'un calcul ou d'un phénomène déclenché. Nécessite une formation. Nécessite de maîtriser quelques concepts ou quelques éléments de théorie. Souvent fourni par un fabricant d'instruments.	microscope, spectroscope
Outil	Prolonge l'action, ne nécessite pas de formation particulière, facilement déplaçable.	agitateur, broyeur mortier/pillon
Machine	Permet une action complexe. Nécessite des rudiments de formation. Fourni par un fabricant d'instruments.	Moteur, pompe à vide, four ^a
Appareil de laboratoire	Synonyme de <i>montage</i> ou <i>dispositif</i> : assemblage d'instruments de mesures, de machines, de pièces en matériaux variables, éventuellement avec adjonction d'un instrument de précision conçu spécifiquement par un (ou des) utilisateurs au sein d'un laboratoire.	***

a. Le fait de classer les fours dans les machines n'est pas très intuitif car, à notre époque, machine renvoie à machine-outil, c'est-à-dire à un objet réalisant des actions mécaniques. Mais le four peut être considéré comme une « machine à faire du chaud » de même que l'on parle de machine frigorifique.

Tableau I.1 – Terminologie sur les instruments

I.3.3 L'appareil de laboratoire et ses circulations

Concevoir un appareil est un fondement de beaucoup de pratiques expérimentales au XIX^e siècle, en particulier au laboratoire chimique. Christine BLONDEL, citant Dereck DE SOLLA PRICE, signale qu'au cours du XIX^e siècle, les instruments sont rarement utilisés seuls mais inclus dans des assemblages complexes de pièces élémentaires d'un « set » destiné à monter des appareils¹¹⁷. Leur propos concerne l'optique et l'électricité mais le corpus de publications et de traités sur lequel je me base montre également le même usage en chimie. L'*appareil* désigne un assemblage de pièces en verre, métal ou céramique couplées à des instruments tels que les fours, les pompes à vide ou les instruments de mesures. Dans un article de 1897 du chimiste Henri HÉLIER, collaborateur d'Armand GAUTIER (1837–1920), l'expression « montage de l'appareil » évoque l'idée que ce dernier résulte du travail personnel du chimiste¹¹⁸. Avec le temps, le terme a ainsi laissé la place à celui de *montage*. L'aptitude à concevoir de tels appareils est

117. [BLONDEL 1997, p. 159] et [DE SOLLA PRICE 1980, p. 82].

118. HÉLIER 1897a, p. 528.

incontournable pour un chimiste de cette période. Or, du point de vue épistémologique, sa démarche est intéressante à étudier car elle révèle son cheminement de pensée, la manière dont il a été formé et ce qu'il cherche à faire. Elle montre comment il réussit à « mettre la matière au travail », les ressources techniques sur lesquelles il s'appuie et les échanges entre savants, fabricants et industriels. C'est aussi un très bon support d'analyse des rhétoriques de la preuve. Plusieurs exemples montreront par ailleurs qu'il existe des parentés entre appareils de laboratoires et appareils industriels en dépit de différences entre les deux. L'appareillage industriel résulte de l'association d'unités de production et révèle le travail de réflexion des concepteurs du point de vue de la production manufacturière tandis que l'appareil de laboratoire permet de comprendre à quel type de problème le chercheur essaie de répondre. Il sera donc l'objet principal de cette thèse. Ses relations avec les appareils industriels permettront de réfléchir à la manière dont les travaux de laboratoire se nourrissent du contexte technique et industriel.

Cette thèse n'est donc pas une histoire technique d'instruments de précision mais celle des cheminements de réflexion permettant le montage des appareils puis de leurs usages. Cependant, ce fil conducteur n'en fera pas non plus seulement une étude sur la « vie de laboratoire », en tant que lieu de « production contrôlée de phénomènes »¹¹⁹. En effet, une fois élaboré en un lieu donné, un appareil peut connaître différents devenir : s'y implanter durablement, migrer dans d'autres laboratoires en étant plus ou moins transformé, devenir support de controverses scientifiques dans les sociétés savantes ou devenir une technique de référence dans des groupes plus larges.

I.3.4 Trois angles d'étude des appareils

La méthodologie d'enquête historique sur ces appareils a été élaborée en s'inspirant dans un premier temps des principes de la *génétique technique*. Les premières idées en résultant ont ensuite évolué avec la problématique. En histoire des techniques, une solution au débat entre internalisme et externalisme a été partiellement apportée par cette « génétique » cherchant à décrire l'évolution de filières techniques sur le long terme tout en tenant compte des contextes socio-économiques¹²⁰. En définissant les notions de *principe*, *usage*, *fonctionnalité*, il est possible de définir des groupes d'objets techniques, dont les *lignées*¹²¹. Par analogie avec ce questionnement, j'ai différencié les *usages* et le *principe* des appareils de laboratoire tout en cherchant à les replacer dans leur dimension sociale, c'est-à-dire à identifier et caractériser les groupes les utilisant (voir la figure I.1). Ce schéma a alors servi de guide pour collecter des données historiques puis analyser le rôle du matériel dans la production des faits.

119. Je reprends ici la définition des « sciences de laboratoire » de HACKING [HACKING 1992, p. 34-36].

120. Cette approche a donné lieu à des expériences pédagogiques au début des années 1980 dans les universités technologiques de Compiègne et Belfort-Montbéliard. Voir : [COTTE 2010, p. 6] et [DEFORGE 1985], à des travaux de recherche [JACOMY 2002] et doivent certains de leurs principes à des auteurs comme Gilbert SIMONDON (1924–1989), Jacques LAFFITE, André LEROI-GOURHAN (1911–1986), Jean BAUDRILLARD, Abraham MOLES (1920–1992) [DEFORGE 1985].

121. Dans la synthèse qu'en fait Y. DEFORGE, trois outils méthodologiques sont développés : la *lignée génétique*, les *lois d'évolution* des lignées et le « réseau des relations réciproques que l'objet entretient avec les systèmes de production, de consommation, d'utilisation et avec ses congénères ». Ce réseau décrit un système artisanal ou industriel [ibid., p. 74]. Je reviens sur la définition précise de la *lignée*, et d'un autre terme, la *famille*, en page 77. Peuvent être aussi considérés les choix technologiques détaillés et les formes. Ces notions présentent un caractère apparent d'évidence, mais impliquent des choix dans les définitions que l'historien des techniques doit discuter [ibid., p. 96-97].

Cependant, les termes *principe*, *usage* ont dû être déclinés en sous-ensembles résumés dans le tableau I.2 car leur signification de départ est trop large. Le *principe physico-chimique* permet d'identifier des formes communes et stables à travers des critères physiques tels que la température, la pression ou l'état physique par exemple. Le *critère métrologique* consiste à rechercher le nombre et la nature des moyens de mesure utilisés. Les *autres choix techniques* concernent l'utilisation de machines, de matériaux et de moyens d'étanchéité. L'*usage* désigne la relation avec les idées scientifiques. Il s'agit de comprendre à quoi est destiné l'appareil relativement aux connaissances de l'époque. Ceci étant, la définition précise d'un *usage* n'est pas aisée pour des appareils qui, dans l'ensemble, sont multi-fonctionnels. J'ai donc été conduit à distinguer quatre usages :

- L'*usage pratique* correspond au déclenchement d'un phénomène peu contesté parce qu'ancien. Il est donc considéré comme un geste pratique évident par celui qui en fait l'usage.
- Le *problème chimique visé* correspond à un questionnement en lien avec des concepts ou des théories en cours de formation dans la période étudiée, et donc, sujets à discussion.
- Le *récit d'expérience* concerne la manière dont l'appareil est replacé dans une narration expérimentale où dont il sert les objectifs d'une publication.
- Le traitement des données consiste à relever les moyens de représentation et d'analyse des mesures associés à l'appareil.

La dimension sociale enfin consiste à interroger tout ce qui, dans l'utilisation d'un appareil, suscite la formation de groupes, une organisation, le partage de valeurs et de méthodologies ou la volonté de diffuser efficacement des résultats de recherche.

Pour relier ces trois angles d'étude avec des éléments de contexte, il a fallu également répertorier les revues, les citations dans les publications, les controverses, des repères historiques sur les lieux (laboratoires, facultés, instituts, sites industriels, fabricants d'instruments), les parcours des chimistes, les théories et idées existantes et enfin quelques enjeux industriels et techniques. Tous ces facteurs ont été classés dans un tableur puis une base de données a permis de les croiser¹²². Il est alors possible de lancer des requêtes¹²³ permettant de chercher des correspondances entre groupes d'appareils et groupes de personnes partageant des techniques, des problèmes, des manières d'argumenter, des méthodes de traitement des données ou des manières de présenter des résultats. Mon analyse montre que l'on peut alors identifier des groupes d'appareils dont le principe est commun en relation à des types de travaux. L'analyse des usages et des dimensions sociales fait deuxièmement apparaître des phases différentes dans la production des faits, dépendant de leur nouveauté et de leur caractère investigateurs ou au contraire de leur plus grande ancienneté associée à une démarche de classement des phénomènes ainsi qu'à une recherche de lois générales et de formalismes mathématiques.

Les périodes de création d'appareils, d'usage relativement standardisé puis de diffusion plus large peuvent alors être mises en relation avec les modifications de l'organisation de laboratoires ou le contexte technique et industriel. Des échanges jusqu'à présent peu travaillés en histoire de

122. J'ai utilisé les outils de bureautique classique de la suite Microsoft®. Les feuilles du tableur sont ordonnées de la manière suivante : appareils, sources primaires (pour les publications : données de citation, citations d'autres auteurs, laboratoire de publication ; la feuille comporte aussi les traités, les notices biographiques et les autres sources imprimées), données sur les personnages (dates, parcours de formation, parcours professionnel), données sur les lieux (nom, date ouverture, dates de modifications notables), fabricants d'instruments et instruments.

123. Par exemple : quels sont les chimistes utilisant un appareil correspondant à tel usage pratique et tel problème chimique.

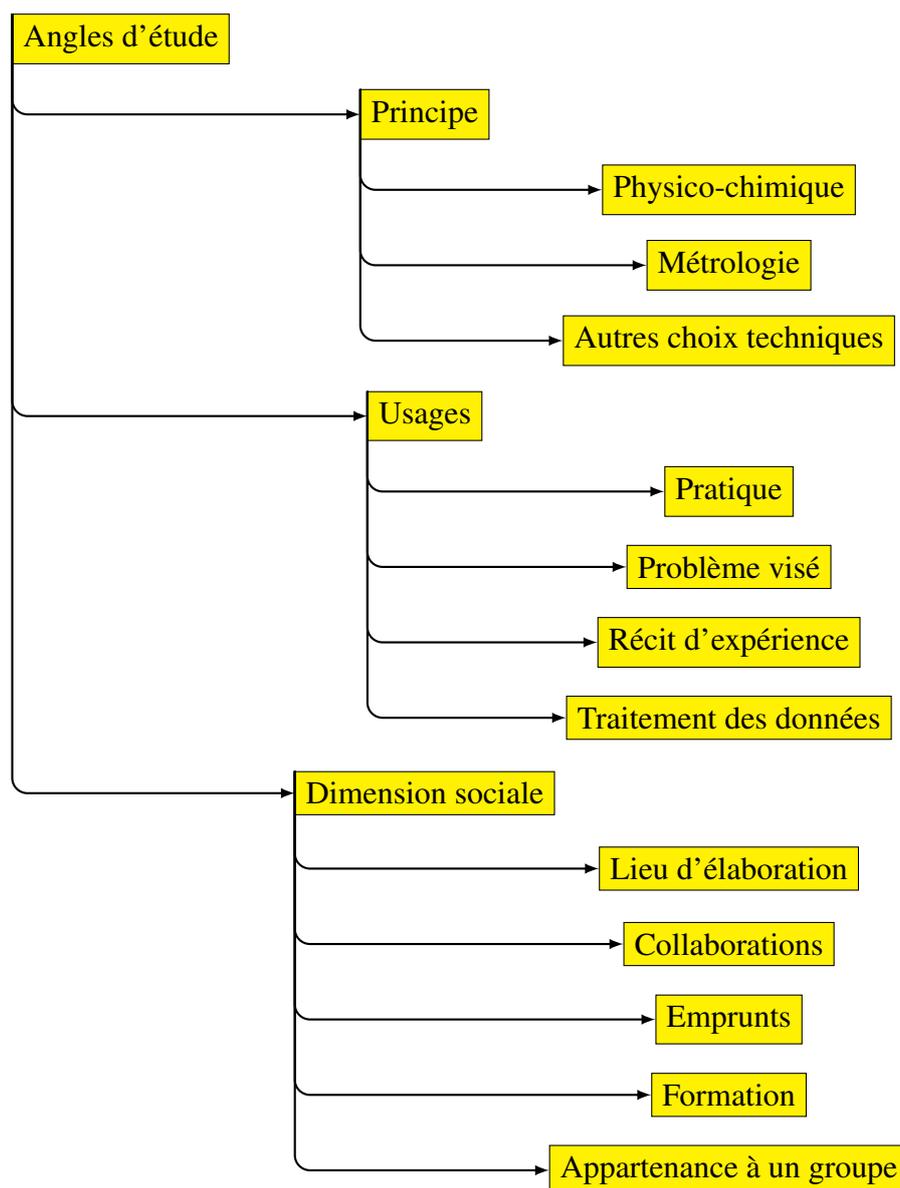


FIGURE I.1 – Angles d'observation des appareils

la chimie ont ainsi été mis en évidence, par exemple entre professeurs des Mines et le laboratoire de l'ENS de SAINTE-CLAIRE DEVILLE, des collaborations entre DEVILLE et BERTHELOT ou encore entre ce dernier et l'industriel Émile MENIER (1826–1881)¹²⁴. En complément, la recherche de citations de ces appareils dans des traités universitaires permet de comprendre à quel moment les faits sont implantés à une grande échelle lorsque des universitaires reconnus commencent à proposer des orientations de recherche générales.

I.3.5 Constitution du corpus de sources primaires en lien avec la réflexion sur la problématique

Les sources secondaires regroupent des monographies d'histoire de la chimie ou des techniques, des travaux épistémologiques, des ouvrages sur les instruments cités en page 27, des notices biographiques, des articles historiques sur le domaine de la chimie physique écrits la

124. Sur ce point, voir la page 183.

		Critère 1	Critère 2	Critère 3	Critère 4	Critère 5
Principe	Physico-chimique	Ouvert ou fermé	Haute ou basse température	Haute, normale ou basse pression	État physique	Espèce chimique
	Métrologie	Température	Pression	Volume	Débit	Masse
	Autres	Fours	Pompes à vide	Brûleurs		
Usages	Pratique	Réaction incomplète	Marche de réaction	Mesure de densité	Vitesse de flamme	Production corps
	Problème chimique^a	Dissociation	Équilibre thermodynamique	Limitation par l'action inverse	Théorie vitesse	Mécanisme
	Récit d'expérience^b	Mode de préparation	Observation	Loi	Vérification hypothèse	Vérification formule
	Traitement des données	Série de mesures	Diagramme	Graphique	Calculs d'erreurs	
Dimension sociale	Lieu d'élaboration					
	Collaborations	Membre du laboratoire	Avec un autre laboratoire	Fabricant instruments	Industriel	
	Emprunt	À un autre chimiste	À un autre domaine			
	Formation	Expérience de cours	Par la recherche			
	Appartenance à un groupe	Laboratoire	Collectif plus vaste	Citations	Stratégie de publication	

a. Les problèmes chimiques relevés sont nombreux en complément de ces cinq principaux : affinité, force chimique, principe du travail maximum, déplacement d'équilibre, théorie de la chaleur, dilatation des gaz, lumière, action de l'étincelle, intermédiaire réactionnel, densités et formules (loi d'Avogadro), structure des molécules, allotropie, agent minéralisateur, cristallisation d'un minéral, alliage métallique, théorie cinétique de la matière, paroi perméable.

b. Les autres types de récits sont les controverses et la description d'un nouvel appareil.

Tableau I.2 – Critères d'analyse des appareils

plupart du temps par des scientifiques de ce domaine¹²⁵. L'ensemble des sources primaires comporte quelques archives et un grand nombre de sources imprimées. La constitution de ce *corpus* s'est faite en relation avec la réflexion sur la problématique et a permis de la faire évoluer.

Archives Quelques cahiers de laboratoire et correspondances sont archivés, par exemple ceux d'Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE à la Bibliothèque de l'École normale supérieure¹²⁶, Marcelin BERTHELOT à la Bibliothèque de l'Académie des sciences¹²⁷ et Paul SABATIER (1854–

125. Voir la bibliographie en annexe H.

126. [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d.].

127. [*Manuscrits de Marcelin Berthelot* p. d.].

1941) ¹²⁸. Un cahier de laboratoire de BERTHELOT daté de 1860 à 1864 et correspondant à des travaux effectués à l'usine MENIER de Noisiel a également été édité ¹²⁹. Les cahiers de laboratoire n'ont pas de structure normalisée et leur présentation dépend de la manière de travailler de chaque savant. Ceux de DEVILLE par exemple sont présentés méthodiquement. Les mesures y sont inscrites à des places déterminées à la manière de registres de comptabilité, témoins d'une activité quotidienne consacrée majoritairement à des séries d'analyses chimiques dont les résultats doivent être retrouvés aisément. Parfois une page est consacrée à la rédaction d'un programme de travail. Ceux de BERTHELOT en revanche ont plutôt la forme d'une trace de ses réflexions ¹³⁰. Les cahiers de laboratoire permettent parfois de reconstruire des cheminements de pensée qui n'apparaissent pas dans les publications. Ils montrent le type de matériel disponible au laboratoire et aident à détecter des relations entre chercheurs par le prêt de matériel ou des demandes de travaux ¹³¹. Quelques liens entre chimistes universitaires et industriels ou fabricants d'instruments ont pu ainsi être établis. Les correspondances complètent enfin les réseaux de citation construits à partir des publications et apportent des éléments complémentaires dans quelques cas de controverses ¹³². En complément, quelques répertoires, inventaires ou expositions produits par des archives municipales, départementales ou nationales accessibles en ligne ont apporté des éléments de contexte industriel ou technique ¹³³. D'autres inventaires d'archives ¹³⁴ ainsi que la base Léonore des dossiers de légion d'honneur ¹³⁵ ont fourni des données biographiques.

Méthodologie de recherche des sources primaires Pour pallier l'aspect lacunaire des archives, il a fallu constituer un corpus de sources imprimées apportant de l'information matérielle et permettant de reconstituer la démarche expérimentale des chimistes. Ce corpus, ouvert au départ et non limité à une ou quelques catégories de revues, risquait alors de grossir indéfiniment. Mais en contrepartie de ce risque, la recherche de critères de délimitation a aidé à affiner la problématique d'une manière qui mérite d'être résumée. Au début de mes recherches, la question du fait scientifique n'apparaissait pas clairement. Je prévoyais de travailler sur les montages concernant la thermodynamique et la cinétique chimiques, sur une plus longue période, persuadé par d'autres recherches que leur rôle avait été crucial. Mais l'examen de premières publications a montré que ces termes ne correspondaient à des spécialités vraiment dé-

128. [Document d'archive en ligne : *Carnet laboratoire Sabatier, Collège de France, 1878. Toulouse. 1884 p. d.*, consulté en janvier 2015] et [Document d'archive en ligne : *Carnet n°2 Sabatier, Collège de France, 1878-1879 p. d.*, consulté en janvier 2013].

129. [*Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*].

130. L'un d'entre eux est un recueil de données thermochimiques élaboré entre 1864 et 1883 : [*Manuscrits de Marcelin Berthelot p. d.*, Manuscrit 3956, 1864-1883].

131. L'exploitation de ce type de source a fait l'objet d'ouvrages tels que *Investigative Pathway* [HOLMES 2004] ou *Reworking the Bench* [HOLMES, RENN et RHEINBERGER 2003].

132. Voir la page 85 pour un exemple de réseau et la page 377 sur un cas de controverse entre les chimistes SAINTE-CLAIRE DEVILLE et Rodolphe ENGEL (1850–1916).

133. [Document d'archive en ligne : *Les Menier et la chocolaterie de Noisiel p. d.*, consulté en décembre 2016], [Document d'archive en ligne : *Archives de la SEITA Seine Saint-Denis 2011*, consulté en avril 2017], [Document d'archive en ligne : *Besançon, histoire d'eau, des sources d'Arcier à la Bisontine 2009*, consulté en juillet 2014], [Document d'archive en ligne : *Célébrations nationales 2005, sciences et techniques 2009*, consulté en juillet 2014].

134. [Document d'archive en ligne : *Ferdinand Fouqué-28J 2012*, consulté en mars 2014], [Document d'archive en ligne : *Désiré Gernez (1834-1910) - Fonds d'archives p. d.*, consulté en juin 2016].

135. [Document d'archive en ligne : *Base de données Léonore-Dossiers de légion d'honneur p. d.*, consulté en 2014].

finies en France qu'au XX^e siècle si bien que la problématique s'est recentrée sur les concepts d'équilibres et de vitesses de réactions dont j'ai également constaté qu'ils étaient entremêlés jusqu'à une époque tardive. Les travaux de dissociation dans les gaz ou entre gaz et solides au laboratoire de l'ENS* ont alors pris la signification de l'émergence d'une autre approche de la transformation chimique par rapport à un héritage du début du XIX^e siècle s'appuyant sur les actions des masses* si bien que la voie sèche s'est présentée non seulement comme une alternative technique mais aussi comme un ensemble de savoir-faire porteurs d'un cadre conceptuel. Par ailleurs, l'approche de la dissociation étant fortement liée à la minéralogie et la métallurgie, des possibilités de réflexion sur les liens entre sciences et techniques ont émergé. L'analyse de la circulation des appareils de voie sèche a ensuite permis de repérer des effets d'émulation des études de dissociation sur d'autres approches. Ainsi l'idée d'un rôle épistémologique particulier joué par le matériel de laboratoire dans la genèse des faits a pris forme.

Pour la recherche de ces sources, l'idée générale est de repérer toutes les publications concernant un type d'appareillage défini par ses caractéristiques techniques mais surtout par ses usages. Le processus suivi est schématisé en figure I.2. Trois moyens permettent d'amorcer la recherche : les bases numériques, les notices nécrologiques ou biographiques et les traités universitaires d'époque ou légèrement postérieurs¹³⁶. L'analyse des premières publications et l'examen des citations de travaux permettent de trouver d'autres publications qui elles-mêmes renvoient à d'autres références. Pour un domaine donné, cette boucle s'arrête avec deux critères : ou bien l'usage d'un appareil ne concerne pas le sujet de cette thèse (la mécanique chimique en voie sèche¹³⁷) ; ou bien on retombe sur les mêmes références de plusieurs manières.

Finalement, ce corpus est principalement constitué de publications de recherche, de thèses et de quelques articles de réflexion sur l'enseignement et la recherche¹³⁸. En complément, des revues à orientation plus techniques informent sur l'état de l'art de quelques domaines techniques ou industriels¹³⁹. Quelques publications dans des revues locales apportent des compléments sur le contexte universitaire ou économique¹⁴⁰. Ces dernières contiennent rarement des résultats de recherche mais des textes de conférences ou des articles sur les facultés ou les cursus d'enseignement. Ponctuellement, des articles de revue étrangères permettent la mise en perspective internationale ou la consultation de travaux originaux étrangers de référence¹⁴¹. Pour les re-

136. Par exemple le traité de chimie minérale de Paul PASCAL. L'édition de 1930 comporte beaucoup de données industrielles [PASCAL 1931]. La deuxième édition de 1950 est très complète [PASCAL 1956]. Autres exemples : le traité de NERNST [NERNST 1893 (ed. et trad. 1912)], l'encyclopédie chimique d'Edmond FRÉMY (1814–1894) [FRÉMY 1882], l'ouvrage d'Henry LE CHATELIER (1850–1936) sur les équilibres chimiques [LE CHATELIER 1888].

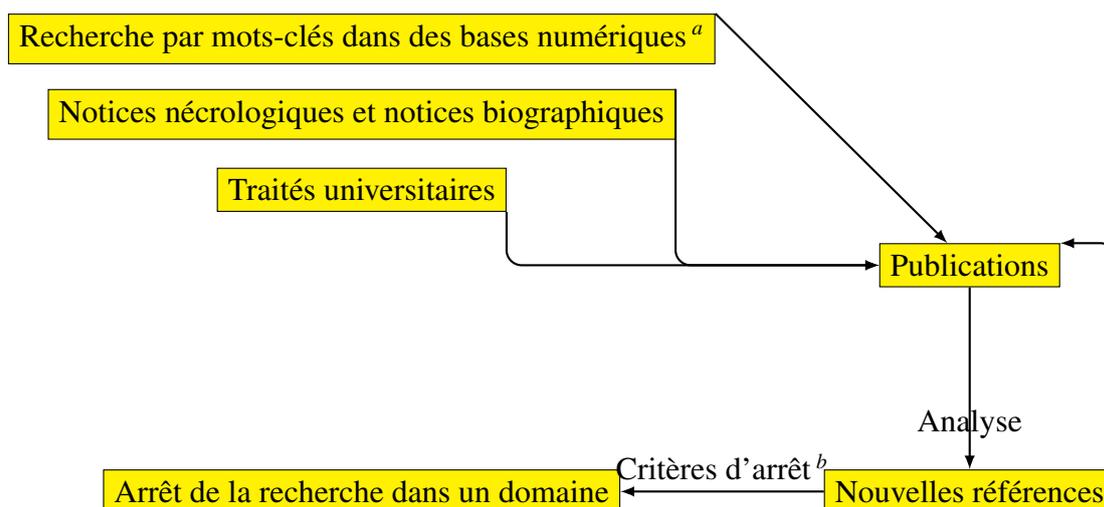
137. Par exemple, des appareils sur les expériences de dissociation sont inspirés de montages de mesure des densités de gaz et de vapeur. Pour la recherche qui me concerne, il n'est pas nécessaire de faire la généalogie complète de ces derniers. Le repérage d'un emprunt aux techniques de mesures de densités suffit pour comprendre les liens théoriques qui subsistent entre problèmes de densité et de dissociation.

138. Les *Compte-rendus de l'Académie des sciences*, le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, les *Annales de chimie et de physique*, le *Journal de chimie physique*, les *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, la *La Revue scientifique*, le *Journal de physique*, le *Journal de physique théorique et appliquée*, la *Revue générale des sciences pures et appliquées*.

139. Les *Annales des Mines*, le *Bulletin de la Société de l'Industrie minérale*, le *Bulletin de la Société d'Encouragement pour l'industrie nationale*.

140. Par exemple : les *Annales de l'Université de Grenoble*, le *Bulletin de la Société industrielle de l'Est*, la *Revue philomatique de Bordeaux et du Sud-Ouest*, les *Comptes-rendus de l'Académie des Sciences Belles-Lettres et Arts de Besançon*.

141. *Annalen der Chemie und Pharmacie*, *Annalen der Physik und Chemie*, *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, *Helvetica Chimica Acta*, *Journal of the Chemical Society*, *The London and Edinburgh and*



a. Principaux outils numériques en ligne utilisés : site *Gallica* de la Bibliothèque Nationale de France, *Conservatoire numérique des arts et métiers (CNUM)*, *Internet Archive*, Archives ouvertes *HAL*, *Hathitrust Digital Library*. Exemples de mots-clés : équilibre, vitesse, dissociation, mécanisme *etc.*

b. Soit les références ne concernent plus la mécanique chimique en voie sèche ou alors on retombe sur des références identiques de plusieurs manières.

FIGURE I.2 – Processus de recherche de sources imprimées

vues françaises, il est essentiel, autant que possible, de rechercher quelques informations sur leurs dates de création et sur leurs lignes éditoriales afin de comprendre pourquoi un auteur publie en priorité dans l'une d'elles. Chaque type de revue apporte ainsi une catégorie particulière d'information. Les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* permettent très souvent aux chimistes de faire connaître leurs travaux et de les dater afin d'éviter des querelles de priorité. Les *Bulletins de la Société chimique de Paris* contiennent soit des mémoires, exposés complets de recherches contenant souvent des informations matérielles et des schémas d'appareils, soit des petites notices rendant compte de l'actualité de recherche présentée lors des réunions de la Société. Les *Annales de chimie et de physique* présentent quant à elles des mémoires très complets, avec beaucoup d'informations matérielles et parfois le texte quasi-intégral de thèses. On y apprend souvent précisément dans quel laboratoire ont été menées les recherches, quels fournisseurs de matériel ont été sollicités et les détails concrets de mise au point des appareils. Les notices nécrologiques sont des sources importantes pour une vue d'ensemble des travaux d'un individu donné mais le portrait du défunt y est toujours forcément exagérément positif. Je classe ces documents dans la catégorie des sources primaires car ils sont écrits par les personnages de l'époque mais il est certain que leur statut épistémologique n'est pas le même qu'une thèse ou qu'une publication et qu'elles sont plus proches des sources secondaires. Enfin, des catalogues de fabricants dont le rôle est croissant depuis la fin du XVIII^e siècle¹⁴² ont apporté des données matérielles complémentaires.

Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science.

142. BLONDEL 1997.

I.4 Type de récit et plan de la thèse

I.4.1 Un récit historique à visée épistémologique

La thèse se présente comme un récit historique dont les conclusions visent à comprendre le mécanisme cognitif sous-jacent à l'établissement de faits. Je cherche à repérer la manière dont les chimistes et physico-chimistes créent des appareils en relation à des concepts et formulent des lois expérimentales. J'observe quelles sont les méthodologies de référence et les ressources techniques utilisées en cherchant à comprendre dans quels types de groupes elles sont partagées. Les termes *école* ou *collectifs* sont discutés par l'examen du rôle des appareils dans cette circulation.

Il s'agit de tirer des conclusions sur les processus cognitifs en chimie, à la fin du XIX^e siècle, au moment où elle s'ouvre à des questions communes à la physique. Comment les techniques sont-elles mobilisées pour affirmer des faits ? En quoi le travail collectif est-il nécessaire ? L'appareil exerce-t-il une contrainte sur la pensée ? Y-a-t-il différentes manières pour un chimiste de se situer par rapport à l'activité économique et industrielle ? Pourquoi des voies théoriques finissent-elles par s'imposer ? De quelle manière passe-t-on de pratiques de laboratoires à des convergences disciplinaires ? En quoi peut-on parler de la formation d'une chimie physique ? Le plan du récit est basé sur la progressivité des faits et la formation de groupes et non sur l'histoire de chaque type d'appareil. Par ailleurs, plusieurs entrées dans le texte sont proposées, soit techniques, soit liées à l'histoire de la chimie, soit épistémologiques. Premièrement, chaque chapitre est découpé en sections concernant principalement l'une ou l'autre de ces thématiques. Deuxièmement, deux glossaires, l'un sur les notions scientifiques et l'autre sur les instruments et techniques permettent au lecteur de saisir quelques évolutions sémantiques sur des notions comme *l'affinité*, *l'équilibre* ou *la molécule* et de trouver les définitions du grand nombre d'instruments incorporés aux appareils à cette époque. Quatre index enfin, l'un de noms, un autre de lieux puis deux autres répertorient les appareils de laboratoires analysés et les procédés industriels cités ont également été constitués. Quelques schémas complémentaires et quelques sources primaires intéressantes et peu connues sont rassemblées en annexes. Un soin particulier a été accordé à la présentation ou la reconstitution de schémas d'appareils afin d'en faciliter la compréhension¹⁴³. Lorsque des détails techniques ou opératoires ne sont pas nécessaires à la compréhension du texte, ils figurent dans des encadrés explicatifs.

I.4.2 Plan

Le récit comprend deux parties.

- La première (1850-1867) montre l'émergence au laboratoire de l'**ENS***, dirigé par H. DEVILLE, d'un type de mécanique chimique s'appuyant sur des techniques de hautes températures associées à l'utilisation du concept de dissociation. Le lien avec les questions métallurgiques et minéralogiques y est crucial et l'histoire du matériel permet d'analyser les relations à cette époque entre chimie de laboratoire et techniques de hautes températures. Les grandes lignes de ce type de mécanique chimique sont bien exprimées par H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE dans deux leçons devant la Société chimique en 1864 et 1867. Une autre approche est ensuite mise en évidence en lien avec la chimie organique

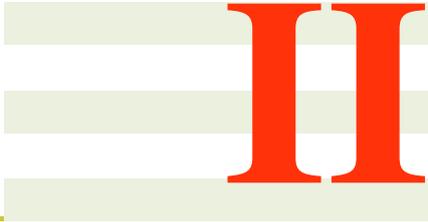
143. J'ai eu recours à un outil graphique utilisable avec L^AT_EX : TikZ.

avec les travaux des laboratoires de BERTHELOT et WURTZ principalement. Dans ce cas également, des liens avec le monde manufacturier ressortent mais il s'agit cette fois des usines à gaz et de la pharmacie.

- Dans la deuxième partie (1867-1884), il s'agit de montrer comment une « école de la dissociation » se développe à partir du laboratoire de l'ENS* et se pose en rivale d'une autre approche de l'équilibre chimique fondée sur la *réaction limitée par l'action inverse* et la *loi d'action des masses**. Cette dernière connaît à la fin des années 1860 un changement épistémologique en relation avec la théorie cinétique des gaz. La principale manifestation de cet antagonisme consiste en la recherche de lois expérimentales qui donnent aux faits un caractère général. En France, Georges LEMOINE (1841–1922) en particulier prend le contre-pied de la dissociation. Cette rivalité naissante est renforcée par des recherches de formalismes mathématiques venant principalement de l'étranger (notamment l'Allemagne). Progressivement la dissociation se rapproche des fonctions thermodynamiques tandis que la limitation par l'action inverse pointe vers la théorie cinétique des gaz et l'écriture de vitesses de réactions. Dans ce contexte, VAN'T HOFF propose en 1884 le symbolisme de la double flèche pour représenter l'équilibre chimique, qui synthétise ces deux approches, tandis que s'ouvrent deux grandes orientations théoriques, soit l'étude thermodynamique des équilibres, soit l'étude des vitesses de réactions et de leurs mécanismes.

Je montre finalement que dans ce processus, les techniques de voie sèche permettent de produire beaucoup de faits déterminés par d'autres paramètres physiques qu'en voie humide : la température ou la pression principalement. Le caractère hétérogène du milieu réactionnel, examiné depuis le début du XIX^e siècle principalement à travers les phénomènes de *précipités** et de dégazage dans les solutions aqueuses, peut être approfondi en voie sèche grâce à la plus grande variété des états physiques (solide et gaz par exemple). La réflexion sur de premiers formalismes de mécanique chimique se constitue ensuite en théories dès la fin des années 1880. L'histoire de ces appareils montre ainsi premièrement que l'affirmation de faits et de lois ne consiste pas en une observation passive mais implique pour des groupes de chercheurs de développer des cadres conceptuels avec l'indispensable soutien du matériel. Les ressources techniques permettent en effet la manipulation et les redéfinitions successives de concepts dans un échange entre scientifiques universitaires et industriels visant des objets d'étude communs. Les orientations prises par ces groupes permettent deuxièmement de comprendre comment des différences d'interprétation subsistent dans les développements ultérieurs des savoirs physico-chimiques. Les éléments d'un schéma épistémologique indiquant de quelle manière se constitue le savoir quand on passe de la découverte de faits nouveaux à des théories débutantes puis à des spécialités disciplinaires sont alors donnés en conclusion générale.

**Première partie. Des faits nouveaux de
mécanique chimique permis par les
techniques de hautes températures
(1850-1867)**



II

Introduction de la première partie

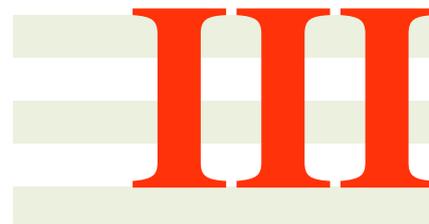
La période située entre 1850 et 1867 constitue une phase de découverte de faits nouveaux importants pour la relation entre transformations chimiques et chaleurs de réaction avec, en arrière-plan, la question de la conversion entre chaleur et travail. Deux groupes principaux de chimistes dont l'activité concerne la mécanique chimique par voie sèche se mettent alors en place en France, essentiellement à Paris. En premier lieu, un ensemble de travaux est conduit au laboratoire de l'ENS*, dirigé par Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, qui va conduire à une représentation de la transformation chimique appelée *dissociation*. L'analyse de la production de ces faits nouveaux montre qu'ils sont liés à des opérations métallurgiques et minéralogiques de hautes températures dont DEVILLE et son collaborateur principal Henri DEBRAY (1827–1888) deviennent en une dizaine d'année de véritables spécialistes, ce qui confère au laboratoire une réputation internationale dans le domaine des hautes températures. L'étude de son organisation montre qu'il est inséré dans des réseaux de collaborations impliquant un grand nombre de métallurgistes et professeurs des Mines. Cette situation permet simultanément l'acquisition d'un équipement performant, une réputation donnant une visibilité aux travaux du laboratoire et une activité importante par la présence de nombreux collaborateurs. Le cas du laboratoire de l'ENS apparaît finalement comme la manifestation d'une approche beaucoup plus générale de la transformation chimique en train de se mettre en place depuis le début du siècle dans la minéro-métallurgie de hautes températures. Cette première étape fait l'objet du chapitre III.

Le chapitre IV examine la manière dont DEVILLE développe cette ligne de recherche entre 1861 et 1867, d'une part grâce à des conditions matérielles favorables et d'autre part en raison de l'importance du sujet dans le contexte plus général des nouvelles théories de la chaleur. De nouveaux appareils toujours inspirés de techniques minéro-métallurgiques sont conçus dans le but de produire plusieurs faits démontrant la validité de la *dissociation*, cette dernière étant définie par une analogie entre transformation chimique et changement d'état physique. Le résultat de cette action singulière de DEVILLE, expérimentateur jugé exceptionnel par ses contemporains et doté d'une grande force de travail, est une nouvelle direction de recherche associée à une proposition particulière de mécanique chimique considérée comme prometteuse mais aussi soumise à de vives critiques.

Dans le chapitre V, il s'agit de se tourner vers un tout autre domaine, celui de la pharmacochimie, qui, parallèlement à cet essor de travaux minéro-métallurgiques aborde le sujet de la mécanique chimique par voie sèche. Dans ce milieu, la chimie des sels, depuis le XVIII^e siècle, et la chimie organique, depuis le début du XIX^e siècle¹, sont particulièrement bien maîtrisées et servent donc de modèle à une réflexion sur la voie sèche. Avec les exemples principaux du laboratoire du Collège de France où exerce Marcelin BERTHELOT et du laboratoire de chimie de la Faculté de médecine de Paris de Charles Adolphe WURTZ (1817–1884), j'identifie des groupes rassemblant des universitaires, des manufacturiers ou des pharmaciens s'engageant dans une direction de mécanique chimique reposant sur un cadre conceptuel différent de celui de la dissociation, avec des concepts tels que l'équilibre en tant que réaction limitée par son inverse, la vitesse de réaction ou le mécanisme. Par ailleurs, les objets d'étude sont différents et concernent les corps organiques, les goudrons de houille, les colorants ou les substances d'intérêt médical. Particulièrement vif dans les travaux français parisiens de voie sèche entre 1850 et 1867, l'antagonisme entre cette approche et celle de la dissociation se développera internationalement par la suite, ce qui sera l'objet de la deuxième partie.

Trois fils conducteurs structurent le récit et mènent à des conclusions épistémologiques. Tout d'abord, quel rôle joue le contexte technique dans l'élaboration d'appareils ? Ensuite, en quoi la production des faits par ces derniers s'articule-t-elle à la réflexion sur les concepts ? Et enfin, quel est le lien entre ces faits et des théories déjà existantes mais venant d'un autre domaine, la thermodynamique naissante ou la chimie des sels par exemple ? Deux conclusions principales ressortent. Sur le plan historique, la *dissociation chimique* représente un cadre conceptuel qui ouvre une voie de recherche différente de la « statique chimique des sels » étudiée depuis le début du XIX^e siècle. Sur le plan épistémologique, il est nécessaire d'envisager la découverte des *faits nouveaux* sous l'angle de l'activité d'un collectif techno-scientifique dans lequel circule la pensée mais non nécessairement figé dans le temps ni doté d'une structure définissable par des critères invariables. Ce qui caractérise le collectif est d'associer l'activité conceptuelle à des éléments matériels dont les appareils de préparation des corps en relation aux techniques de caractérisation et d'analyse sont l'essentiel en chimie, à cette époque. Je conclurai alors à une relative indépendance entre le travail d'établissement des faits et celui de la recherche théorique, qui à ce moment a lieu dans des domaines connexes à la chimie par voie sèche mais lui propose néanmoins des problèmes.

1. Le terme de « chimie organique » est rendu courant par BERZELIUS dans le premier tiers du XIX^e siècle. Il désigne la chimie des plantes et la chimie animale avant de devenir à la fin des années 1820 synonyme de chimie du carbone. Voir [KLEIN 2003, p. 48] et [KLEIN et LEFÈVRE 2007, p. 291-294].



Un appareillage minéro-métallurgique de haute température au laboratoire de l'ENS, matrice de faits nouveaux (1851-1861)

III.1 Techniques et objets minéro-métallurgiques entre laboratoire et atelier

III.1.1 Un proche de DUMAS à l'ENS : Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, praticien de la voie sèche (1851)

À la suite de la Révolution de février 1848, de nombreux changements de postes universitaires apportent à une nouvelle génération de chimistes des opportunités de carrière. L'affectation en janvier 1851 d'Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE au laboratoire de chimie de l'ENS* en tant que maître de conférences, en remplacement d'Antoine-Jérôme BALARD (1802–1876) nommé au Collège de France, en est l'un des premiers exemples.

III.1.1.1 Une formation en chimie auprès de DUMAS

Arrivé en métropole française en 1824 en raison du retour de son père, armateur fortuné ayant fait carrière sur l'île de Saint-Thomas¹, Henri DEVILLE est un personnage atypique par son caractère et son talent d'expérimentateur². Techniquement inventif et manipulateur hors-

1. Cette île est une possession danoise dans les Antilles [PAQUOT 2004, p. 51]. Le père d'Henri occupe également le poste de consul dans les Antilles [GERNEZ 1894, p. 4].

2. Pour des travaux historiques sur H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, voir : [BARDEZ 2008b], [PAQUOT 1986], [PAQUOT 2004], [PAQUOT 2005], [GOUPIIL-SADOUN 1979], [GOUPIIL-SADOUN 1983], [DAUMAS 1949], [PERROT 1974], [WISNIAK 2004]. Principales nécrologies : [GERNEZ 1894], [DEBRAY 1882], [DITTE 1895], [PAS-

pair, ce chimiste, dont j'ai pu consulté la correspondance et les cahiers de laboratoire³, va jouer un rôle central en mécanique chimique par voie sèche à partir de la fin des années 1850. Sa formation commence par des études classiques à Paris au Collège Sainte-Barbe⁴ avec son frère aîné Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1814–1876) qui s'illustrera comme géologue, élève puis successeur de Léonce ÉLIE DE BEAUMONT (1798–1874) au Collège de France⁵. Après son baccalauréat ès lettres en 1835, il s'engage dans des études de médecine et suit également les cours de chimie de Jean-Baptiste DUMAS (1800–1884) et Louis Jacques THENARD (1777–1857) à la Sorbonne⁶. À la Faculté de médecine, le professeur de chimie organique et de pharmacie est DUMAS à partir de 1838 tandis que Mateu ORFILA (1787–1853) occupe la chaire de chimie médicale depuis 1823⁷. DEVILLE est donc initialement familier des cours de DUMAS. On le dépeint comme un jeune homme vif et charmeur, puis plus tard, calme et sceptique alors que son frère Charles est plus impétueux. Les deux se soutiennent et resteront très proches pendant toutes leurs carrières. Bien que DUMAS ait souligné ce lien très fort⁸, peu d'historiens ont étudié de front les deux trajectoires. On s'intéresse soit au chimiste, Henri, soit au géologue, Charles. Pourtant, leur relation personnelle et professionnelle va rester forte. Précocement attiré par l'expérimentation⁹, Henri DEVILLE entreprend des travaux sur l'essence de térébenthine se rattachant à ceux de DUMAS sur la substitution¹⁰ qui lui permettent d'être reçu docteur en sciences le 13 mars 1841 après avoir obtenu une licence ès sciences physiques le 12 novembre 1840¹¹. Entre 1841 et 1843, il étudie par ailleurs l'essence d'élémi, le baume de Tolu, identifiant une nouvelle substance, le toluène¹². Le 28 juin 1843 il soutient sa thèse de médecine, *Recherches théoriques et expérimentales sur les essences et les résines*¹³, et obtient la licence ès sciences mathématiques le 6 juillet¹⁴. Cette phase de sa formation est essentielle sur le plan technique, car ses cahiers de laboratoire montrent qu'il est formé à l'*analyse élémentaire**, aux mesures de densités de vapeurs¹⁵ et plus généralement à la *chimie pneumatique**, méthodes modernes à cette époque¹⁶. Parfois, le laboratoire de DUMAS, spécialiste français de ce type

TEUR 1881], [DUMAS 1884 (ed. 2004)], [GAY 1889].

3. [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d.].

4. Le collège Sainte-Barbe a pris le nom de collège Rollin en 1831 [DUMAS 1884 (ed. 2004), p. 138].

5. [GERNEZ 1894, p. 4]. Henri est le quatrième d'une fratrie de cinq enfants [BARDEZ 2008b, p. 475].

6. [*ibid.*, p. 475]. Pour une biographie très documentée sur DUMAS : [VAN THIEGEM 1912].

7. [*ibid.*, p. LXV] et [En ligne : *Histoire de la médecine-Bibliothèque numérique Medic@* p. d., Mateu ORFILA I ROTGER, par J. BERTOMEU-SÁNCHEZ, consulté en septembre 2018]. Sur ORFILA, voir les travaux de José Ramon BERTOMEU SÁNCHEZ, par exemple [BERTOMEU SÁNCHEZ 2004].

8. [PAQUOT 2004, p. 52], [GERNEZ 1894, p. 4]. Sur la relation entre Charles et Henri : [DUMAS 1884 (ed. 2004)].

9. [PAQUOT 2004, p. 52]. Durant ses études il aménage un laboratoire à ses frais rue de la Harpe (DEBRAY mentionne un autre laboratoire, rue Monsieur-Le-Prince [DEBRAY 1882, p. 1]).

10. Ce sujet est important pour DUMAS depuis 1835. Voir : [VAN THIEGEM 1912, p. 59].

11. Pour une chronologie des diplômes obtenus, voir : [PAQUOT 1986, p. 5]. Pour une chronologie des différents travaux présentés à l'Académie des sciences à ce moment, voir : [PERROT 1974, p. 7-8]. Sa thèse intitulée « Études sur l'essence de térébenthine » fait l'objet d'un rapport dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*. DUMAS est le rapporteur et la commission est formée de THENARD et PELOUZE [DUMAS 1841, p. 394].

12. D'abord nommée « benzoène » [PERROT 1974, p. 8].

13. Il y aborde le problème de la transformation de l'essence de térébenthine en essence de citron [*ibid.*, p. 8].

14. BARDEZ 2008b, p. 475.

15. Le glossaire donne quelques indications sur ces méthodes. Voir les entrées : *appareil de mesure de densité de DUMAS**, *appareil de mesure de densité de GAY-LUSSAC** et *appareil de mesure de densité de HOFMANN**. Voir aussi la page 97 où figure une explication des calculs effectués dans la méthode de DUMAS.

16. Voir les entrées du glossaire *chimie pneumatique**, *air** et *gaz** pour des compléments sur les techniques de chimie pneumatique. Dans un exemple concernant la vapeur de térébène, la liste des valeurs relevées semble correspondre aux étapes de la méthode de DUMAS, ce qui illustre sa formation auprès de ce maître [*Fonds Sainte-*

de technique, est mentionné (voir la figure III.1)¹⁷. DEVILLE a donc l'occasion d'exercer au laboratoire de ce maître, en complément de ses cours, et y côtoie Jean-Servais STAS (1813–1891)¹⁸, Charles GERHARDT (1816–1856) et le chimiste polytechnicien Auguste CAHOURS (1813–1891)¹⁹. Ce laboratoire privé a été créé en 1832-1833 au sein de l'École Polytechnique puis transféré en 1839 rue Cuvier avec l'aide financière du beau-père de DUMAS, Alexandre BRONGNIARD (1770–1847), géologue, professeur de minéralogie incorporé dans le Corps des Mines en 1794. Il sera fermé en 1848 ou 1849 après l'entrée de DUMAS en politique²⁰.

30. Analyse du 'Cérolène'	
211	H = 11,10
É. 217.	C = 88,47
2668 668 c.c.	0,00 O, 13
	- 100,00.
31. Analyse du 'Cérolène' faite Chez M. Dumas.	
255.	H = 11,57
É. 266.	C = 88,51
A.C. 817.	- 0,08
	- 100,00.

FIGURE III.1 – Exemple de résultat d'analyse élémentaire réalisée par DEVILLE chez DUMAS au début des années 1840 [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, cahier n°2 (1843-1851)-manuscrit 8-expérience 31]

Claire Deville p. d., Cahier n°2 (1843-1851)-manuscrit 8-expérience 28]. L'annexe B donne le schéma de quelques montages et instruments typiques de chimie pneumatique.

17. On peut trouver un exemple de ce type de travaux dans [DUMAS et STAS 1841, Planche I], correspondant à des travaux avec Jean-Servais STAS sur le poids atomique du carbone. Dans cette publication, DEVILLE rédige d'ailleurs une note d'une page sur un *gazomètre** portatif destiné à fournir de l'oxygène pour l'analyse élémentaire, preuve de sa familiarité avec la manipulation des gaz au début de sa carrière [*ibid.*, p. 59].

18. STAS, docteur en médecine de la Faculté de médecine de Louvain, en Belgique, intègre le laboratoire de DUMAS en 1837 en tant qu'assistant et y reste jusqu'en 1841, année de sa nomination sur la chaire de chimie de l'École royale militaire de Bruxelles [VAN TIGGELEN 2004, p. 52-53]. Il restera un grand ami de DEVILLE comme en témoigne sa correspondance [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Correspondance-cote I].

19. Polytechnicien en 1835, CAHOURS devient préparateur au laboratoire de Michel-Eugène CHEVREUL (1786–1889) après un bref passage dans l'armée. À partir de 1839, il devient répétiteur de DUMAS à l'École centrale des arts et manufactures (ECAM)* tout en étant préparateur à son laboratoire de la rue Cuvier. Il est ensuite nommé en 1840 à l'École Polytechnique, dans un premier temps comme répétiteur adjoint. Il occupera durant toute sa carrière plusieurs postes importants : chaire de chimie générale à l'ECAM* en 1845, professeur à l'École d'application des manufactures de l'État en 1850, suppléant de DUMAS à la Sorbonne en 1851. Il présente une thèse à la Faculté des sciences de Paris sur les densités de vapeurs en 1845 [WISNIAK 2013a] et [FOURNIER 2006]. GERHARDT a fait son apprentissage en chimie en Allemagne au début des années 1830, travaille dans l'usine de céruse, un pigment blanc à base de plomb, créée par son père à Hangenbieten en Alsace puis passe six mois au laboratoire de LIEBIG en 1836. Il se rend plus tard à Paris et devient l'élève de DUMAS de 1839 à 1841, période durant laquelle il côtoie certainement DEVILLE. Sur GERHARDT, voir : [BLONDEL-MÉGRELIS 2008b], [GRIMAUX et GERHARDT 1900]. Les liens entre DEVILLE, CAHOURS et GERHARDT sont signalés dans : [BARDEZ 2008b, p. 475].

20. Sur BRONGNIARD : [DE LAUNAY 1940]. Sur ces dates : [VAN THIEGEM 1912, p. 63, 68] et [BLONDEL-MÉGRELIS 2008a, p. 172].

III.1.1.2 Le succès du procédé de préparation de l'acide nitrique anhydre en voie sèche (1849)

DEVILLE gagne en 1849 une solide réputation dans le domaine de la voie sèche grâce à un appareil de préparation de l'acide nitrique anhydre* conçu à la faculté des sciences de Besançon dans laquelle il a pris, à sa réouverture en 1845, la fonction de doyen sur proposition de THENARD²¹. Il bénéficie pour ces recherches de l'aide d'un préparateur de chimie²² et d'un équipement permis par des sommes attribuées par la municipalité dont il supervise l'utilisation²³. Il n'a cependant qu'un petit laboratoire²⁴. Classiquement pour cette époque, la ville de Besançon lui demande d'analyser les eaux du Doubs et de sources voisines afin de juger de leur potabilité²⁵, puis il étudie les eaux d'autres fleuves²⁶. Il s'oriente donc sous l'effet de cette situation institutionnelle nouvelle vers l'analyse minérale.

L'appareil de préparation de l'acide nitrique anhydre conçu après ces premiers travaux est une véritable réussite expérimentale perçue par les autres chimistes comme un événement car l'existence d'une forme anhydre de l'acide nitrique est considérée à cette époque comme peu probable²⁷. GERHARDT notamment affirme à ce moment qu'il est impossible de déshydrater les « acides monobasiques* ». La manière dont DEVILLE réalise et utilise ce montage permet d'avoir une idée de l'articulation entre activité de laboratoire et philosophie chimique* à cette époque. Sur le plan technique d'abord, le procédé résulte d'un recyclage des techniques d'analyse élémentaire*, indication d'un savoir-faire acquis auprès de DUMAS. Il est basé sur un appareil ouvert en voie sèche dont le principe général est de mettre en contact du nitrate d'argent parfaitement sec avec un courant de chlore, à une température de quelques dizaines de degrés²⁸. L'acide nitrique anhydre ainsi produit, que DEVILLE écrit « AzO_5 » avec la notation en équi-

21. THENARD est chargé de l'organisation de l'enseignement des sciences au sein du Conseil de l'Université refondé par la Monarchie de Juillet en 1830. Voir : [PROST 1968, p. 27]. Pour des éléments biographiques sur THENARD : [EMPTOZ 1999]. La Faculté des sciences de Besançon fait partie des dix facultés créées avec l'Université impériale entre 1808 et 1811 par NAPOLÉON BONAPARTE avec : Paris, Caen, Dijon, Grenoble, Lyon, Metz, Montpellier, Strasbourg, Toulouse (loi du 10 mai 1806, décret du 17 mars 1808 [GRELON 1989, p. 72]. Fermée à la Restauration, elle est réouverte sous la Monarchie de Juillet en 1845 [ibid., p. 72] et installée dans des locaux appartenant à l'Académie des sciences, belles-lettres et arts de Besançon. Dans ces nouvelles fonctions de doyen, DEVILLE est d'abord chargé de suivre les travaux de construction et l'acquisition de matériel par le Ministère de l'instruction publique dès 1844 [PERROT 1974, p. 10].

22. Il s'agit du préparateur DÉMOLY qui a des contacts avec des industriels locaux et la justice et présente une thèse en 1847, *Recherches sur le titane et ses combinaisons* [ibid., p. 13].

23. Ibid., p. 13, 19.

24. Un biographe de PASTEUR, Richard MOREAU, mentionne un tout petit local technique encore présent à la Faculté des sciences de Besançon en 1950 qui aurait été le laboratoire de DEVILLE [MOREAU 2010, p. 408].

25. L'alimentation en eau potable semble avoir été un problème récurrent à Besançon jusqu'au début du XIX^e siècle et la question de la construction d'un nouvel aqueduc est relancée à partir de 1836. Le projet sera terminé en 1854 [Document d'archive en ligne : *Besançon, histoire d'eau, des sources d'Arcier à la Bisontine* 2009, consulté en juillet 2014].

26. La Garonne, la Seine, le Rhin, le Rhône et la Loire.

27. Voir la note du 19 février 1849 présentée à l'Académie des sciences [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1849]. Voir aussi la notice de DUMAS sur DEVILLE reproduite dans : [DUMAS 1884 (ed. 2004), p. 143]. Maurice DAUMAS décrit en 1949 cette réalisation comme celle d'un « chimiste de grande classe » [DAUMAS 1949, p. 353]. Désiré GERNEZ (1834–1910), ancien élève de l'ENS, la qualifie de « brillante expérience » [GERNEZ 1894, p. 8].

28. Descriptif disponible dans la « Note sur la production d'acide nitrique anhydre » présentée à l'Académie des sciences en 1849 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1849] puis repris en détail et schématisé dans un « Mémoire sur l'acide nitrique anhydre », plus complet, paru en 1850 dans les *Annales de chimie et de physique* [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850]. J'ai reproduit ce montage ainsi qu'un schéma reconstitué en annexe D. L'écriture actuelle de la réaction est : $2 \text{AgNO}_3(\text{solide}) + \text{Cl}_2(\text{gaz}) \longrightarrow 2 \text{AgCl}(\text{solide}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{gaz}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz})$.

valents chimiques^{*},²⁹ est piégé dans un tube refroidi³⁰. La *voie sèche* désigne à cette époque l'ensemble des opérations ne recourant pas à un solvant liquide³¹. Les analyses élémentaires basées sur la mesure de quantités de gaz libérés par l'oxydation ou la combustion d'un corps en font donc partie. Elle est également d'un usage courant en *docimasia*^{*}, qui désigne l'analyse des substances minérales. DEVILLE montre finalement ici son habileté dans ce domaine.

Cette prouesse technique permet dans un deuxième temps d'argumenter sur des questions importantes de philosophie chimique concernant principalement à cette époque les thèmes des atomes, des poids atomiques, des *équivalents chimiques*^{*} et de l'*affinité élective*^{*}. Dans le « Mémoire sur l'acide nitrique anhydre » paru dans les *Annales de chimie et de physique* en 1850, DEVILLE commence par expliquer qu'on a désespéré jusqu'à présent de priver l'acide nitrique de son « dernier équivalent d'eau », même avec des substances hygrométriques « très actives » comme l'acide phosphorique. Pour vraiment démontrer cette impossibilité, il propose la perspective d'obtenir l'acide phosphorique en décomposant « par le feu » un phosphate métallique dans un courant de chlore³². Il montre ainsi que par des procédés nouveaux de *voie sèche*, il devrait être possible d'obtenir des corps³³ et d'avancer sur la question des actions à l'œuvre dans les transformations chimiques. Il annonce de cette manière une catégorie de faits qu'il espère établir et qui ne « resteront pas isolés »³⁴ tout en indiquant que l'impossibilité supposée d'avoir un acide anhydre tient surtout à la mauvaise compréhension des *affinités électives*^{*} telle qu'on les manipule au début du XIX^e siècle. Il articule donc une question théorique, ou encore de *philosophie chimique*^{*}, et un type de technique. Les traités de chimie français se regroupent à cette époque en deux catégories : soit les « arts chimiques », c'est-à-dire les procédures de préparation et d'analyse, soit la *philosophie chimique*^{*}³⁵. L'exemple de ce procédé montre que même s'il est plutôt usuel dans les années 1840 pour un jeune chimiste comme DEVILLE de se consacrer à des problèmes d'arts chimiques consistant en analyses et modes de préparation, les principes de la nouvelle chimie lavoisienne, les développements sur les corps composés de DUMAS et les questions concernant les atomes et les affinités servent de guide³⁶.

III.1.1.3 Un contexte favorable à une nomination rapide à Paris

Il peut par ailleurs être utile à DEVILLE de démontrer que les questions de philosophie chimique ne lui sont pas étrangères pour préparer son évolution professionnelle. Après ce succès expérimental, plusieurs éléments montrent qu'il vise un retour rapide à Paris, ce qui pourrait d'ailleurs expliquer pourquoi ces cristaux d'acide nitrique anhydre préparés à Besançon aient été immédiatement envoyés dans la capitale pour que DUMAS les montre en sa présence à

29. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1849, p. 258]. La formule actuelle est N_2O_5 .

30. Il est ensuite transvasé dans un ballon dans un courant de dioxyde de carbone [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, p. 247-248].

31. Quelques détails historiques sur les termes de *voie sèche* et *voie humide* figurent dans le glossaire à l'entrée *voie sèche ou humide*^{*}.

32. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, p. 241-242.

33. Le procédé qu'il propose pour l'acide phosphorique est analogue à celui qu'il a mis au point pour l'acide nitrique anhydre.

34. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, p. 252.

35. M. J. NYE a analysé cette partition en considérant que la philosophie chimique est en quelque sorte l'ancêtre de la chimie théorique [NYE 1993a, p. 61-62].

36. Voir par exemple un long préambule à ses travaux sur les analyses des eaux dans une conférence devant l'Académie de Besançon où DEVILLE explique les principes de la chimie lavoisienne [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1847a].

l'Académie des sciences³⁷ et à la Sorbonne³⁸. Tout d'abord, DEVILLE reste proche de son frère Charles, accueilli par DUMAS dans son laboratoire à partir de 1843³⁹. Ensuite, la Révolution de 1848 perturbe le monde universitaire français sur l'ensemble du territoire, ce qui incite certainement DEVILLE à penser à un retour à Paris⁴⁰. Le système de cumul des chaires, organisant en partie les carrières, se retrouve dans la tourmente. Par exemple, GERHARDT alors en poste à Montpellier, décide de prendre un congé et de revenir à Paris sur les conseils d'Auguste LAURENT (1807–1853) nommé à la Monnaie de Paris sur un poste d'essayeur⁴¹. Ce dernier pense que des places vont se libérer suite au changement de régime et que GERHARDT, en froid avec DUMAS, ne doit pas manquer cette occasion pour obtenir une place. À son arrivée à Paris, GERHARDT s'engage immédiatement dans un mouvement « anti-cumulard », ce qui certainement ne l'aide pas à retrouver l'estime de DUMAS⁴². Jusqu'alors, entrer dans ce système est indispensable pour tout chimiste désireux d'une carrière universitaire à Paris⁴³. DEVILLE entretient dans cette optique de bonnes relations avec DUMAS entre 1845 et 1851 en le suppléant sur la deuxième chaire de chimie de la Sorbonne suite à sa candidature à la députation de Valenciennes après la révolution de février 1848⁴⁴. Vraisemblablement en concurrence avec CAHOURS⁴⁵, il bénéficie ensuite d'un ensemble de soutiens politiques favorables qui lui permettent d'obtenir en 1851 le poste de maître de conférences à l'ENS*. Son beau-père, Félix GIROD DE L'AIN, le conseiller d'état Victor TOURANGIN, préfet de Besançon avant 1848, et DUMAS interviennent dans cette opération⁴⁶.

III.1.1.4 Le laboratoire de l'École normale supérieure : un espace de recherche à développer en 1851

En 1851, le laboratoire de chimie de l'ENS* n'en est qu'à ses débuts. Les bâtiments de la rue d'Ulm datent de 1847 et avant cette année, l'école ne possède pas de laboratoire, excepté pour

37. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, p. 249.

38. DUMAS 1884 (ed. 2004), p. 143.

39. En 1843, Charles revient en mauvais état de santé des Antilles où il effectuait des travaux sur les volcans suite à un tremblement de terre dévastateur en Guadeloupe. Henri vient l'accueillir au Havre et s'en occupe après quoi Charles se remet au travail au laboratoire de DUMAS [LACROIX 1928], [FOUQUÉ 1876, p. 436]. En 1851 il le fréquente encore [ibid., p. 437].

40. DEVILLE déplore en novembre 1848 un climat défavorable à l'avancée des travaux scientifiques. La vie politique locale à Besançon semble également perturbée. Voir : [PAQUOT 1986, p. 38-39].

41. Sur GERHARDT : voir la page 47. LAURENT est un ancien élève de l'École des mines de Paris (EMP)* (1830) qui a choisi la chimie après son diplôme en rejoignant le laboratoire de DUMAS. En 1831, il est nommé répétiteur du cours de DUMAS à l'ECAM*. En 1832, il rejoint la Manufacture de Sèvres. Son opposition à DUMAS est rendue publique en 1836 et vient de sa position atomiste. Après sa thèse il est nommé à la faculté des sciences de Bordeaux puis fait connaissance avec GERHARDT en 1843. Il est nommé à la Monnaie de Paris en 1848. Voir : [GÉRARD 2007] et en particulier sur les relations avec GERHARDT : [BLONDEL-MÉGRELIS 2008b]. Sur la relation conflictuelle avec DUMAS : [DÉRÉ 2012].

42. [GRIMAUX et GERHARDT 1900, p. 171]. Un courrier de 1845 de Faustino MALAGUTI (1802–1878) à GERHARDT, alors à la Faculté des sciences de Rennes, exprime avec beaucoup de virulence l'opposition au système des cumuls [ibid., p. 503].

43. Les jeunes universitaires suppléent les professeurs parisiens plus anciens, qui ont trop de cours à assurer, ce qui prépare leur nomination future. Sur le principe du cumul : [MOREAU 2010, p. 381]. Sur le cas de DUMAS : [VAN THIEGEM 1912, p. 65].

44. [MOREAU 2010, p. 382]. Selon Ph. VAN THIEGEM également, DUMAS fait appel à Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE [VAN THIEGEM 1912, p. 68].

45. C'est une hypothèse de la biographe Catherine PAQUOT [PAQUOT 1986, p. 41-42].

46. Voir : [ibid., p. 41]. On trouve aussi une description de cette opération, impliquant également Louis PASTEUR dans : [MOREAU 2010, p. 402-404].

accueillir quelques travaux pratiques d'élèves. Dans les nouveaux locaux, BALARD, nommé depuis 1845, dispose d'un espace qu'il n'équipe que très progressivement, les crédits annuels ne s'élevant qu'à 1800 francs⁴⁷. Cependant, les structures sont en place pour développer un laboratoire destiné à la fois à l'enseignement et la recherche. Il est situé dans l'aile nord où une cour sera bientôt couverte et accueillera des fours⁴⁸. DEVILLE, en tant que maître de conférences de chimie⁴⁹, organise le laboratoire mais n'en sera nommé directeur officiel qu'en 1868 au moment de la création de l'EPHE*. Lorsqu'il prend ses fonctions, le poste d'agrégé-préparateur est occupé depuis 1850 par Henri DEBRAY, ancien élève de l'ENS entre 1847 et 1850⁵⁰. Cette fonction nouvelle datant de 1846 permet pour la première fois en France de préparer un doctorat avec un financement de l'État⁵¹. Avec l'existence également depuis 1832 d'une fonction de « chef d'atelier-préparateur » pour la physique et la chimie⁵², un personnel spécifique est donc disponible pour de la recherche. Cette nouvelle affectation à Paris est donc une chance pour DEVILLE en dépit d'une diminution notable de son salaire⁵³.

Six ans après cette nomination, en s'appuyant sur des appareils de voie sèche et en présentant « un grand nombre de faits qui sont des cas de dissociation », il pose les bases d'une mécanique chimique nouvelle dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences*, « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur »⁵⁴. Cette première définition sera approfondie dans une autre publication de 1859 parue dans les *Archives des sciences physiques et naturelles bibliothèque universelle de Genève*, « Sur les phénomènes de dissociation »⁵⁵. Durant la période 1851/1861, un ensemble de travaux métallurgiques et minéralogiques accompagne cette première phase de réflexions sur la mécanique chimique⁵⁶. Il s'agit donc dans ce chapitre de comprendre comment le laboratoire de DEVILLE est passé d'une activité d'analyse minérale à celle d'une recherche de faits nouveaux sur la réactivité chimique en haute température. Deux traits remarquables de la publication de 1857 permettent d'orienter la réflexion. Tout d'abord, les quatre expériences principales utilisées pour définir le concept de dissociation sont inspirées d'appareils minéralogiques ou métallurgiques, domaine qui a donc compté dans le cheminement de recherche. Ensuite, les appareils ont la particularité technique d'être ouverts et laissent circuler des gaz ou des vapeurs, pratique habituelle en voie sèche, comme dans l'analyse élémentaire ou encore dans le procédé de préparation de l'acide nitrique

47. Le traitement de DEVILLE étant par exemple de 3000 Francs [GERNEZ 1894, p. 9-11].

48. Les bâtiments situés entre la rue Erasme et la rue Lhomond ne datent que de 1937. Voir l'historique dans : [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 3-7].

49. Statut créé à l'ENS* en 1815 [TOMIC 2011, p. 68].

50. La fonction d'agrégé-préparateur existe depuis 1846 et offre la possibilité de mener des recherches sous la direction d'un professeur tout en percevant un salaire. Louis-Joseph GAY-LUSSAC a beaucoup œuvré en ce sens depuis 1835. Voir : [CROSLAND 1978, p. 633] et [PAQUOT 1986, p. 27]. DEBRAY est né à Amiens puis a étudié au lycée Charlemagne à Paris [BARDEZ 2008a] et [WISNIAK 2014d, p. 62]. Il restera à ce poste jusqu'en 1860. Quelques éléments biographiques sur DEBRAY sont donnés en page 254. Avant lui, il y a eu Louis PASTEUR (1822-1895) puis VIARD [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 8].

51. CROSLAND 1978, p. 633.

52. DULOU et KIRRMANN 1973, p. 7.

53. Voir : [PAQUOT 1986, p. 43].

54. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 857.

55. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859.

56. Concernant le découpage temporel de cette première période, il m'arrivera de citer des travaux métallurgiques, minéralogiques ou concernant les mesures de densités de vapeurs allant jusqu'en 1861 parce qu'ils traduisent une dynamique de recherche propre à la décennie 1850. Sur le plan du concept de dissociation en revanche, les publications de 1857 et 1859 citées ci-avant sont bien les marqueurs du début d'une réflexion de mécanique chimique.

anhydre (voir la page 48). Le plus remarquable est cette conclusion de DEVILLE, formulée dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1857 à l'appui d'une critique de la loi d'**action des masses***, indiquant qu'« il y aura dans les expériences de ce genre les éléments d'un chapitre de dynamique chimique dans laquelle on expliquera les faits où intervient la *vitesse* [il s'agit de la vitesse des gaz] comme déterminant des réactions »⁵⁷, citation indiquant un mode de pensée particulier sur la transformation chimique initialement rattaché à cette configuration matérielle ouverte.

Je vais dans un premier temps analyser de quelle manière DEVILLE et ses collaborateurs successifs équiper le laboratoire en matériel de voie sèche en le classant par catégories avec donc parfois quelques allers-retours chronologiques⁵⁸.

III.1.2 L'équipement minéralogique : usage des lampes et circulation des gaz

III.1.2.1 La méthode d'analyse minérale par voie moyenne

Après quelques travaux sur la production et la structure cristallographique de carbonates métalliques et ammoniacaux publiés en 1851 et 1852⁵⁹, DEVILLE met en place une méthode d'analyse de minéraux dite « par voie moyenne » en raison d'un mélange d'étapes par voie humide et par voie sèche⁶⁰. Au début des années 1850, le laboratoire de l'ENS n'est pas armé sur le plan matériel pour aborder directement les questions de réactivité chimique en haute température que DEVILLE a suggérées à propos de l'acide nitrique anhydre (voir la page 48). Lorsqu'il arrive au laboratoire, il cherche donc essentiellement à développer des techniques d'analyse en utilisant son savoir-faire concernant la manipulation des gaz. L'activité est alors très proche de celle du laboratoire des essais de l'EMP* existant depuis 1845, animé par Louis-Édouard RIVOT (1820–1869) et consistant à fournir des prestations d'analyses⁶¹. Dans le cahier d'expériences de DEVILLE daté de 1852 (mais semblant aller jusque 1854) figurent ainsi de nombreuses pages d'analyses de matières feldspathiques, sableuses ou d'alliages monétaires. On trouve aussi mention d'analyses de minéraux de la collection de Jean-Baptiste BOUSSINGAULT (1801–1887) du Collège de France⁶², des collections de l'ingénieur Louis VICAT (1786–1861)⁶³, de **chaux hydraulique*** d'Antony ou encore, destinées à son frère Charles⁶⁴. En 1853, une partie de la méthode par voie moyenne est également utilisée pour une collaboration avec l'ingénieur des ponts et chaussées Paul MICHELOT (1817–1885) nommé par le Ministère des travaux publics. Il s'agit de doser les constituants de calcaires à **chaux hydraulique*** et de ciments pour une étude

57. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 861.

58. Outre ce matériel de voie sèche, le laboratoire est équipé dans les années 1850 de verrerie traditionnelle et d'appareils électriques et optiques classiques pour un laboratoire chimique de cette époque. Voir la page 117.

59. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1851] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1852a].

60. [GERNEZ 1894, p. 12].

61. Pour un historique de ce bureau des essais, voir [CARNOT 1882, p. 788-790]. Sur RIVOT, voir : [AGUILLON 1889, p. 676].

62. Sur BOUSSINGAULT : [LACROIX 1926].

63. VICAT est un ingénieur des Ponts-et-Chaussées qui a donné une théorie de la prise des ciments et de la chaux hydraulique. Ses travaux ont énormément fait avancer la compréhension des ciments. Il a reçu une récompense nationale en 1845 [*Musée centenal de la classe 87 - Arts chimiques et Pharmacie (matériel, procédés et produits) à l'Exposition universelle internationale de 1900, à Paris - Les chimistes français du XIX^e siècle p. d.*, p. 41].

64. Voir par exemple : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°4-Ms 10, expérience 237].

sur les matériaux de construction⁶⁵.

Par ailleurs, d'après la notice biographique écrite par Désiré GERNEZ, ancien élève de l'ENS, l'apprentissage de l'enchaînement complet des opérations de la méthode d'analyse par voie moyenne va devenir un passage obligé pour tous les collaborateurs du laboratoire⁶⁶, affirmation recoupée par des pièces manuscrites montrant la participation à ces analyses d'élèves inscrits à l'ENS*⁶⁷ comme Léon TROOST (1825–1911) en 1851⁶⁸, ou Ferdinand FOUQUÉ (1828–1904)⁶⁹. Le laboratoire a donc également la dimension du laboratoire-école de LIEBIG à l'université de Giessen dans lequel l'initiation à la chimie se fait par la répétition quotidienne d'analyses et de préparations et dont le modèle influence, à partir des années 1840, l'organisation de plusieurs laboratoires en France et à l'étranger⁷⁰. Au début des années 1850, il faut donc se représenter DEVILLE comme un chimiste passant énormément de temps à son laboratoire, pour qui l'apprentissage des manipulations est essentiel et réalisant des analyses pour des questions géologiques, minéralogiques ou industrielles, comme le cas des ciments. Les pages de ses cahiers de laboratoire suggèrent un nombre considérable d'heures consacrées à celles-ci et les hagiographies de DEVILLE soulignent également ce temps passé à la paillasse⁷¹.

Si l'on revient maintenant au principe de cette méthode d'analyse, son intérêt est de supprimer les incertitudes des méthodes plus traditionnelles passant par des précipités et entraînant des impuretés. Après dissolution d'oxydes métalliques à doser dans de l'acide nitrique puis évaporation à sec, les nitrates obtenus sont soumis à des températures comprises entre 100°C et 250°C dans des courants d'hydrogène ou d'acide chlorhydrique. Le pourcentage des différents éléments est évalué par des pesées successives⁷². Ces techniques rappellent les méthodes de *docimasia** dont le spécialiste à l'EMP* est RIVOT⁷³, référence pour DEVILLE dans ses deux publications sur la méthode d'analyse par voie moyenne⁷⁴. Il faut souligner cette occurrence croissante des citations de professeurs des Mines depuis que DEVILLE s'est tourné vers la chimie minérale car elle indique la recherche d'un positionnement social par rapport à un groupe de savants minéro-métallurgistes. Par exemple, Jacques-Joseph EBELMEN (1814–1852), spécia-

65. Ces travaux se proposent de faire une analyse immédiate, c'est-à-dire de déterminer la proportion de constituants tels que les carbonates de chaux et de magnésie, la chaux libre ou des « silicates aluminocalcaires » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853a, p. 1001].

66. GERNEZ 1894, p. 12-13.

67. On trouve aussi les noms de MAURAT et MASURE [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d., Manuscrits 27 et 28].

68. Des éléments biographiques sur TROOST alors élève à l'ENS* sont donnés en page 72 et 255 [FOURNIER 2012, p. 16].

69. FOUQUÉ est en train de finir son cursus à l'ENS* et s'apprête à y prendre un poste de préparateur. Voir : [Document d'archive en ligne : *Ferdinand Fouqué-28J* 2012, consulté en mars 2014].

70. Pour plus de détails sur l'histoire du modèle du laboratoire-école de LIEBIG : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 129-133], [MORELL 1972]. Sur quelques laboratoires inspirés de cette organisation en France : [GRELON 1994, p. 11]. Le laboratoire privé de PELOUZE dans les années 1850 ressemble aussi à ce modèle (voir la page 178).

71. Il faut lire en particulier l'emphase de DUMAS insistant sur l'exemple que doit montrer un « chef d'école », « tout entier à sa tâche, patient, travaillant de ses mains, le premier à la besogne et le dernier » [DUMAS 1884 (ed. 2004), p. 144]. GERNEZ, quant à lui, rapporte ces propos de DEVILLE encourageant les élèves à la détermination d'un sujet de recherche : « Fermez bien vite tous les livres, venez au laboratoire, passez-y toute la journée, faites-y n'importe quoi, reprenez, par exemple, minutieusement un travail classique ; vous êtes intelligent, vous ne tarderez pas à trouver quelque résultat intéressant » [GERNEZ 1894, p. 55].

72. Pour les matières siliceuses et alumineuses de la chaux est utilisée comme fondant. Voir le mémoire : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853c].

73. Il succède à Jacques-Joseph EBELMEN décédé prématurément.

74. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853c, p. 6] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1852b, p. 243].

liste de *docimasie**⁷⁵ et Henri DE SÉNARMONT (1808–1862), ingénieur du corps des Mines⁷⁶ sont cités dans les travaux sur les carbonates du début des années 1850 (voir la page 52).

Dans cette méthode, la principale composante « voie sèche » consiste en une étape inspirée d'une expérience de RIVOT⁷⁷ pour séparer des oxydes de fer de l'alumine (voir figure III.2)⁷⁸. Un premier courant d'hydrogène réduit l'oxyde de fer en laissant intacte l'alumine puis de l'acide chlorhydrique gazeux transforme le fer en chlorures. Ceux-ci se déposent sous forme cristallisée dans la partie inférieure froide du tube de porcelaine et sont ainsi séparés de l'alumine⁷⁹. On note l'utilisation d'un petit four à réverbère, classique en *docimasie*. Je reviendrai sur l'importance de cette technique de chauffe qui, par le biais de la métallurgie va conduire à l'installation au laboratoire de plus grands fours du même type mais « couchés », c'est-à-dire de forme horizontale (voir la page 80). L'utilisation de tubes en matériaux différents et de techniques de protection par des enduits relève aussi d'un savoir-faire développé par DEVILLE. On le voit dans cet exemple, où le tube de porcelaine est garni de *terre à creuset**, ce qui le protège de la chaleur.

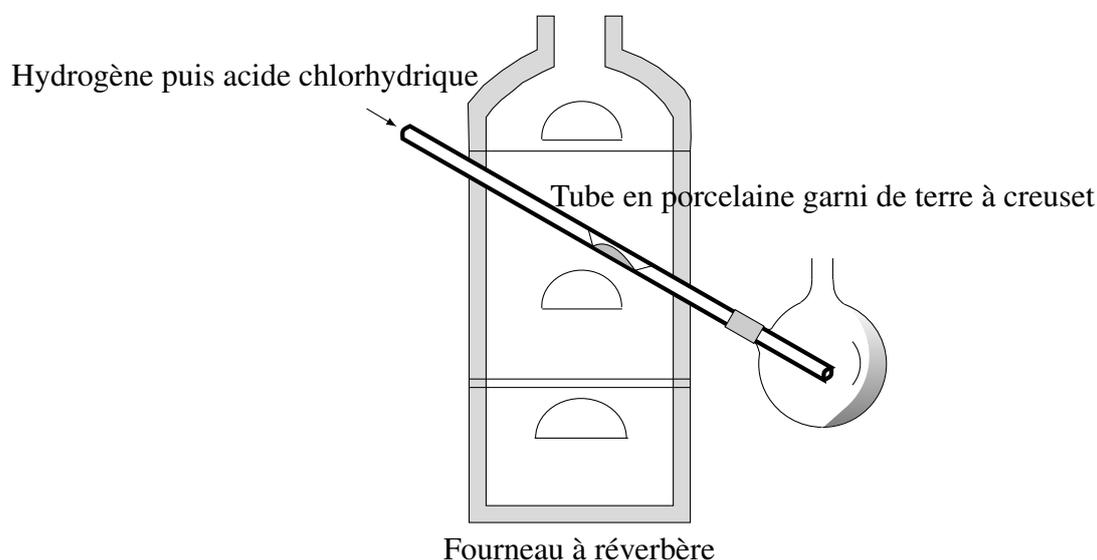


FIGURE III.2 – Étapes de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des oxydes dans l'analyse par voie moyenne (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853c, p. 21])

Pour ces premières études, DEVILLE entreprend également la conception d'une « lampe-forge » destinée à produire des températures très élevées et capable de fondre des minéraux dans un creuset⁸⁰. Le bon pouvoir calorifique de cette lampe est obtenu par combustion d'es-

75. Ingénieur du corps des Mines, successeur de Pierre BERTHIER (1782–1861) à l'EMP* depuis 1845 après avoir été son adjoint [CARNOT 1895], [SAUVAGE 1852].

76. Quelques indications biographiques sont données en page 56.

77. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853c, p. 20-21.

78. DEVILLE emploie à plusieurs reprises le terme « fer » au lieu de « oxydes de fer » [ibid., p. 20-21].

79. Des traces de chlorure de manganèse peuvent être présentes avec le chlorure de fer si le mélange initial contient des oxydes de manganèse. La position inclinée du tube et la présence du *ballon tubulé** en partie inférieure s'expliquent par un traitement ultérieur de ces chlorures par des vapeurs saturantes d'acide chlorhydrique dilué. Le ballon sert à récupérer le liquide. La méthode de RIVOT dont il s'inspire est donnée dans [RIVOT 1850]. RIVOT traite quant à lui le fer par de l'acide nitrique en voie humide.

80. Par exemple des silicates avec de la chaux. Il rédige en 1853 une note pour l'Académie des sciences sur cette lampe [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1853b] et consacre un article entier en 1855 à cette lampe et à la forge permettant de chauffer des creusets [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d].

sence de térébenthine ou d'un hydrocarbure préalablement vaporisés et mélangés à de l'air. Le dispositif comprend un vase de MARIOTTE* pour le contrôle du débit de combustible, un soufflet pour l'alimentation en air inspiré d'une technique utilisée par les émailleurs⁸¹ et un système accueillant de l'eau qui, portée à ébullition, permet la vaporisation de l'essence (voir la figure III.3). DEVILLE indique s'être inspiré d'une lampe à souder à éolipyle* conçue par l'inventeur Eugène DESBASSAYNS DE RICHEMONT (1800–1859) pour la bijouterie⁸². Comme beaucoup de chimistes de cette époque, il va donc chercher chez des artisans des compétences techniques spécifiques⁸³. Les gestes également doivent être appris chez des professionnels comme le verrier WIESNEGG situé au 19, rue GAY-LUSSAC, non loin de l'ENS*, chez qui beaucoup de normaliens sont allés se former (voir la figure III.4). Le fait que Robert Wilhelm BUNSEN (1811–1899) donne aussi un modèle de brûleur en 1855 illustre l'importance de ces techniques à ce moment⁸⁴.

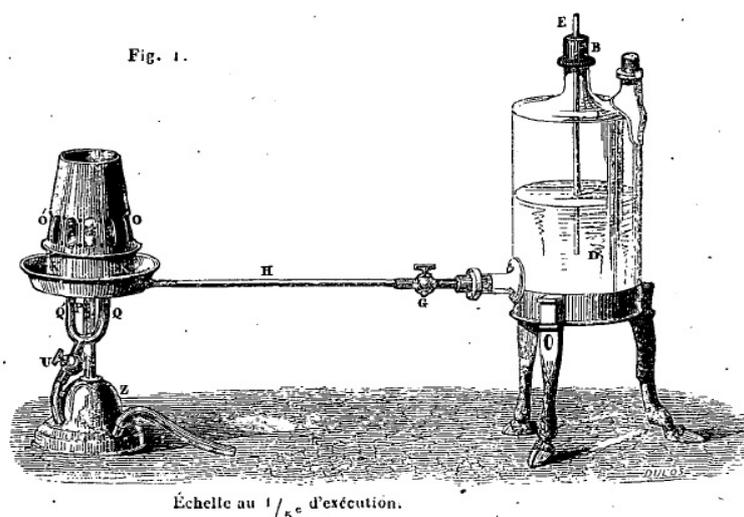


FIGURE III.3 – Lampe-forge conçue par DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 185]

La mise au point de cette méthode d'analyse montre donc l'introduction au laboratoire de techniques de chauffe élaborées et l'habitude de conduire des opérations avec circulation de gaz. De cette activité, vont progressivement découler deux types de recherches dans lesquelles les relations avec des professeurs des Mines et des industriels s'intensifient : la synthèse de minéraux et la préparation de métaux.

III.1.2.2 Synthèses de minéraux (1854-1861)

Une publication de 1854 de DEVILLE en collaboration avec Ferdinand FOUQUÉ, alors préparateur, montre cette transition vers la minéralogie. Il y est question d'estimer les pertes de

81. C'est un emprunt à un constructeur de matériel pour lampe d'émailleur dénommé ENFER [ibid., p. 188]. L'entrée de l'air se fait au point U du schéma donné en figure III.3.

82. Appelé également Eugène PANON, membre d'une famille noble, il est connu pour avoir inventé la soudure autogène [En ligne : *Eugène Panon Desbassayns de Richemont p. d.*, consulté en avril 2016]. On trouve un descriptif de ce type de lampe dans : [DESBASSAYNS DE RICHEMONT 1840].

83. Ses travaux sur le platine montreront la même démarche (voir la page 67).

84. Dans un catalogue de la maison FONTAINE daté de 1891 [FONTAINE 1891, p. 124-125], on trouve plusieurs versions de ces types de lampes dont certaines conçues par DEBRAY, LAURENT ou BUNSEN. Leur conception est donc couramment répandue dans les laboratoires de chimie. Voir aussi : [TURNER 1983, p. 215].

La maison WIESNEGG

L'atelier de verrerie WIESNEGG est fondé en 1831 et commercialise aussi des systèmes de chauffage. Il va rester pour de nombreuses années une référence parisienne pour le matériel permettant de manipuler les gaz. Beaucoup de chimistes y ont appris le travail du verre, dont DEVILLE. On trouve dans l'encyclopédie de FRÉMY deux planches présentant des photos de l'atelier aux environs des années 1880^a. La maison deviendra Société LEQUEUX à la fin du XIX^e siècle^b.

a. FRÉMY 1882, planches fascicule complémentaire.

b. BEAUDOIN 2005, p. 270.

FIGURE III.4 – Repères historiques sur le fabricant d'instruments WIESNEGG

masse à la chaleur de minéraux contenant du fluor, en particulier les topazes. DEVILLE s'y positionne comme prestataire d'analyse pour Henri DE SÉNARMONT, ingénieur du Corps des Mines et professeur de minéralogie à l'EMP* depuis 1848 et son frère Charles à qui il veut apporter des éléments pour ses cours de géologie du Collège de France⁸⁵. Dans le prolongement de la méthode d'analyse par voie moyenne, cette étude montre l'utilisation d'autres types de lampes fonctionnant avec des combustibles liquides comme la lampe-forge décrite précédemment⁸⁶. Il y a donc une relation technique entre la méthode d'analyse par voie moyenne et ces premiers travaux minéralogiques.

L'amélioration des équipements de chauffage permet ensuite progressivement d'accueillir des expériences de synthèses de minéraux, avec, à terme en 1858, l'exemple de travaux dans lesquels « les moyens [...] employés appartiennent aux procédés de la voie sèche et exigent la production de températures élevées »⁸⁷ en collaboration avec Henri CARON (1823–1876), polytechnicien et directeur du laboratoire central de l'artillerie de Paris depuis 1854⁸⁸. Plusieurs protocoles permettent de synthétiser des minéraux comme du corindon, du rubis, du saphir en vaporisant un ou des fluorures métalliques placés au fond d'un creuset de charbon. Cette vapeur entre alors en contact avec celle d'un composé oxygéné placé quant à lui dans une petite coupelle de charbon assujettie au creuset (voir la figure III.5)⁸⁹. Dans certains cas le composé oxygéné ne se vaporise pas mais la vapeur de fluorure vient à son contact⁹⁰.

DEVILLE met ensuite au point une méthode de synthèse qui va jouer un rôle très important dans les réflexions sur la dissociation. Appelée technique de « l'agent minéralisateur », elle consiste à mettre en contact, à haute température, des formes amorphes de minéraux avec un courant gazeux d'acide chlorhydrique ou d'hydrogène. Elle est présentée par Paul HAUTE-FEUILLE (1836–1902), successeur de Charles FRIEDEL (1832–1899) sur la chaire de minéralogie de la Sorbonne, comme une référence de synthèse minéralogique dans sa leçon inaugurale de 1885⁹¹. Basée sur une légère circulation du gaz entraînant une redéposition du minéral sous

85. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et FOUQUÉ 1854, p. 317]. Sur DE SÉNARMONT, voir : [J. BERTRAND 1863] et [DE LAPPARENT 1895b].

86. Deux lampes sont mentionnées : une « petite », alimentée par un mélange d'alcool et d'essence de térébenthine et une « grande », correspondant à la lampe précédemment décrite [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et FOUQUÉ 1854, p. 42].

87. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1858, p. 764.

88. La correspondance de CARON avec DEVILLE révèle des lettres écrites de Rive-de-Gier dans le département de la Loire en 1858 [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d., Lettres de CARON (s.d.; 22 sept.; 15 dec. 1858) cotes 119-120-121]. CARON va devenir également un grand spécialiste de l'acier. Sur CARON : [LEMOINE p. d.].

89. Par exemple, un fluorure d'aluminium avec un peu de fluorure de chrome donne au contact de la vapeur d'acide borique un rubis [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1858, p. 765].

90. Par exemple, le fluorure d'aluminium sur la silice donne de la « staurodite » [*ibid.*, p. 766].

91. Cette leçon donne une vue d'ensemble de la question de la synthèse des minéraux et de l'apport de DEVILLE.

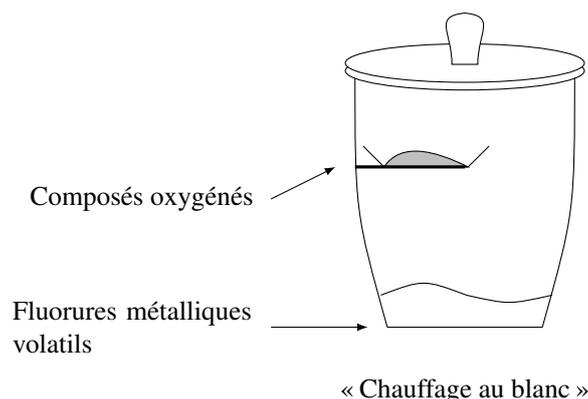


FIGURE III.5 – Synthèses minérales à partir de fluorures métallique (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1858, p. 765])

une forme cristallisée, la méthode sert en 1861 dans des travaux de DEVILLE avec TROOST⁹² pour reproduire des formes cristallisées de sulfures en utilisant l'hydrogène comme agent minéralisateur⁹³. Par exemple, le sulfure de zinc est placé dans un tube de verre et soumis à une lente circulation d'hydrogène. On retrouve au bout d'un moment ce sulfure parfaitement cristallisé dans une zone plus froide du tube, alors qu'il n'est pas volatil. L'hydrogène, lui, est intact. Il y a donc un transport du minéral associé à sa transformation suivi d'une recristallisation dans une zone froide⁹⁴. Deux autres publications de 1861 mentionnent l'utilisation de cette technique, cette fois avec de l'acide chlorhydrique et un tube en porcelaine dans lequel est introduit une nacelle en platine contenant le solide, pour la production d'oxyde d'étain, de rutile⁹⁵ et d'autres minéraux à base d'oxyde métalliques (fer, magnésium)⁹⁶. Dans ces publications, classées parfois en chimie minéralogique, parfois en chimie minérale, la référence à DE SÉNARMONT, EBELMEN, inventeur de techniques de synthèses minéralogiques par des solvants dits « de voie sèche »⁹⁷, Gabriel DAUBRÉE (1814–1896), spécialiste du problème de la reproduction des espèces minérales⁹⁸, Joseph DUROCHER (1817–1860), ingénieur du Corps des Mines, ou d'autres minéralogistes sont permanentes⁹⁹. Le lien avec le [polymorphisme*](#) des minéraux dans la nature est également constant¹⁰⁰. DEVILLE relie cette technique au mécanisme de genèse de minéraux pendant les phénomènes éruptifs contenant des émanations chlorhydriques¹⁰¹ et indique que ces faits sont reliés aux phénomènes de « dissociation »¹⁰². En 1861, le terme est

HAUTEFEUILLE a utilisé cette technique avec de l'acide fluorhydrique [HAUTEFEUILLE 1885].

92. Indications biographiques en page 72 puis 255.

93. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1861.

94. *Ibid.*, p. 922.

95. Le rutile correspond au dioxyde de titane. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861b].

96. Ces minéraux sont le fer oxydulé, la martite et la périclase. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861c].

97. Cette technique consiste à réaliser une cristallisation en utilisant un solide fondu comme dissolvant. Voir : [HAUTEFEUILLE 1885, p. 518].

98. DAUBRÉE est un X-mine qui commence sa carrière à Strasbourg et revient à Paris au Muséum comme professeur de géologie en 1861 puis à l'EMP* comme professeur de minéralogie en remplacement de DE SÉNARMONT en 1862 [BERTHELOT 1905].

99. DAUBRÉE et EBELMEN cités dans [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1858, p. 768]. Charles DEVILLE, Charles FRIEDEL, DE SÉNARMONT, DUROCHER sont cités dans [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1861].

100. Voir par exemple : [*ibid.*], [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1858].

101. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861b, p. 164.

102. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861c, p. 202.

donc devenu un concept permettant d'expliquer des phénomènes minéralogiques, ce qui indique la relation forte entre les deux.

Classé jusqu'à présent principalement dans la catégorie des chimistes par l'historiographie, DEVILLE est aussi considéré à cette époque comme un très bon minéralogiste, comme le montre son élection en 1861 en section minéralogie et géologie de l'Académie des sciences. Cette dimension de sa carrière, liée à celle de son frère et à ses relations avec les professeurs des Mines constitue pour ma problématique un élément important car, sur cette période d'une dizaine d'années, une activité de synthèse minéralogique permet le perfectionnement d'un équipement à base de lampes et de systèmes de circulations de gaz et vapeurs dans des tubes ou des creusets¹⁰³. Avec ces études se généralisent par ailleurs des techniques de solidifications de minéraux dans des zones froides. Ce principe devient général au laboratoire et se retrouve également en métallurgie, objet de la section suivante.

III.1.3 L'équipement métallurgique : fours, chalumeaux et usage de la chaux comme matériau

III.1.3.1 Travaux sur l'aluminium (1853-1856)

À partir de 1853¹⁰⁴, DEVILLE débute au laboratoire de l'ENS* des travaux sur la préparation de l'aluminium qui expliquent en partie l'acquisition de nouveau matériel¹⁰⁵. Dans un premier temps, il s'intéresse à ce métal car son abondance dans les argiles permet d'espérer en faire un métal usuel¹⁰⁶. Il veut surtout étudier sa place dans la classification des métaux selon le système de THENARD, consistant à les comparer sur la base de plusieurs propriétés, notamment leur réactivité avec l'oxygène¹⁰⁷. La question initiale de DEVILLE n'est donc pas celle de la préparation du métal mais de sa parenté avec le fer¹⁰⁸. Avant lui, en 1827, le chimiste allemand Friedrich WÖHLER (1800–1882), avec qui DEVILLE va se lier d'amitié¹⁰⁹, a déjà réduit le chlorure d'aluminium par le potassium mais le résultat est un aluminium impur, contenant vraisemblablement du potassium résiduel qui le rend réactif à l'eau¹¹⁰. Afin d'obte-

103. Dans la publication [HAUTEFEUILLE 1885], HAUTEFEUILLE cherche d'ailleurs à montrer la dimension minéralogique des travaux de DEVILLE avec qui il a travaillé pendant plus de vingt ans au laboratoire de l'ENS*. Je donne des éléments biographiques sur HAUTEFEUILLE en pages 72 et 255.

104. DAUMAS 1949, p. 353.

105. Les trois sources secondaires principales ayant servi à développer ce passage sont : [PLATEAU 2004], [En ligne : SEIGNEURIN 2004, consulté en juin 2015] et : [En ligne : *Repères chronologiques sur l'aluminium (IHA)* p. d., consulté en juin 2017]. Quelques courriers des archives de l'École normale supérieure en partie citées par Jean PLATEAU ont également servi [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d.]. Je renvoie également au mémoire sur le sodium et l'aluminium de 1856 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c].

106. Voir les deux premières publications sur la question : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1854a] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1854b, p. 322].

107. Ces réflexions de classification de THENARD sont expliquées dans [BERTOMEU SÁNCHEZ, GARCIA BELMAR et BENSUADE-VINCENT 2002, p. 235]. Elles s'inscrivent dans un débat plus large entre classifications des éléments « naturelle » ou « artificielle », la première s'appuyant sur toutes les propriétés des substances et la seconde ne s'arrêtant qu'à un seul ou un nombre limité de caractères [*ibid.*, p. 236].

108. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1854b, p. 321]. Par exemple, la passivité vis à vis de l'attaque à l'acide nitrique, du comportement en présence d'eau ou d'oxygène combinés à la chaleur, des alliages possibles, notamment avec le silicium. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861a, p. 323-3124], ainsi que les explications dans : [PLATEAU 2004, p. 32].

109. GERNEZ 1894, p. 14-15.

110. Voir : [PLATEAU 2004, p. 30-31]. Sur l'histoire de la préparation industrielle, voir aussi [PAQUOT 1999] et [BOURGARIT et PLATEAU 2005].

nir des échantillons, DEVILLE reprend en 1854 cette méthode en remplaçant le potassium par du sodium pour une raison qu'il n'explique pas à ce moment¹¹¹. En faisant circuler de la vapeur de chlorure d'aluminium sur l'aluminium ainsi préparé, et contenant donc du sodium, il se rend compte qu'il y a formation de chlorure double d'aluminium et de sodium, liquide à 200°C, et dans lequel viennent se former des billes d'aluminium de plus grande pureté¹¹². Il exploite alors ce phénomène particulier pour produire un métal de meilleure qualité¹¹³. C'est à partir de cette observation que se développe une méthode complète de préparation de l'aluminium : il faut utiliser un excès de chlorure d'aluminium pour consommer tout le sodium et récupérer de l'aluminium pur dans un bain de chlorure double d'aluminium et de sodium. Ce dernier est ensuite chauffé sous hydrogène, ce qui volatilise le chlorure double à une température proche de la fusion de l'aluminium¹¹⁴.

DEVILLE endosse dans ces recherches le rôle de poulain sur lequel DUMAS et THENARD misent leurs espoirs. En effet, dès la première présentation de ses travaux devant l'Académie des sciences, THENARD prend la parole en incitant la société savante à mettre des fonds à disposition pour développer ces recherches¹¹⁵. Finalement un financement est débloqué par l'Empereur, conseillé par DUMAS, en 1855¹¹⁶. DEVILLE est donc quasiment contraint de développer ces études et va s'y employer en aboutissant à un bon résultat et en sachant en récolter des fruits matériels pour son propre laboratoire. Après avoir cherché à concevoir une électrolyse en bain fondu du chlorure double d'aluminium et de sodium, finalement jugée non rentable et pour laquelle le chimiste allemand BUNSEN réclame une priorité, il décide de développer, avec l'aide de DEBRAY, le procédé au sodium¹¹⁷.

La description du procédé de laboratoire montre, comme en minéralogie, un principe de circulation d'une vapeur sur un solide. Une première étape consiste à faire circuler de l'hydrogène à chaud pour purifier le chlorure d'aluminium¹¹⁸. Dans une deuxième étape, des nacelles de porcelaine contenant le sodium sont introduites puis le chlorure d'aluminium est distillé pour entrer en contact avec le sodium (figure III.6)¹¹⁹. La préparation du chlorure d'aluminium se fait quant à elle par circulation d'un courant de chlore sur de l'alumine et du charbon alliés grâce à de l'huile¹²⁰.

Quant au sodium, il est obtenu par un procédé de **distillation réductive*** d'abord mis au point au laboratoire de l'ENS¹²¹ puis développé à échelle manufacturière en utilisant les installations

111. DEVILLE dit juste qu'il « vaut mieux utiliser du sodium » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1854a, p. 279].

112. Voir [PLATEAU 2004, p. 32] et la publication dans laquelle DEVILLE explique cette constatation : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 18].

113. WÖHLER prétend dans un échange de courrier avec l'Académie des sciences avoir déjà fait ces observations en 1845. Épisode détaillé dans : [PLATEAU 2004, p. 33-34].

114. *Ibid.*, p. 37.

115. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1854a, p. 281.

116. DAUMAS 1949, p. 354.

117. Cette fois, la raison est donnée : c'est une question de rentabilité. Les sels de sodium sont moins chers que ceux de potassium [PLATEAU 2004, p. 41]. Le sodium est également moins dangereux, voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 18-19]. La querelle de priorité entre DEVILLE et BUNSEN est bien expliquée par J. PLATEAU [PLATEAU 2004, p. 38-40].

118. On chasse l'acide chlorhydrique, les chlorures de soufre et le silicium [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 24].

119. Le schéma donné ici est réalisé d'après la description donnée dans [*ibid.*, p. 24]. On peut aussi se référer à []. DEVILLE ne précise pas si le tube est complètement fermé dans la deuxième opération. Un bouchon est représenté ici même si probablement un dispositif permettait d'évacuer une éventuelle surpression.

120. Plus de détails seront donnés en page 61.

121. Également expliqué page 61.

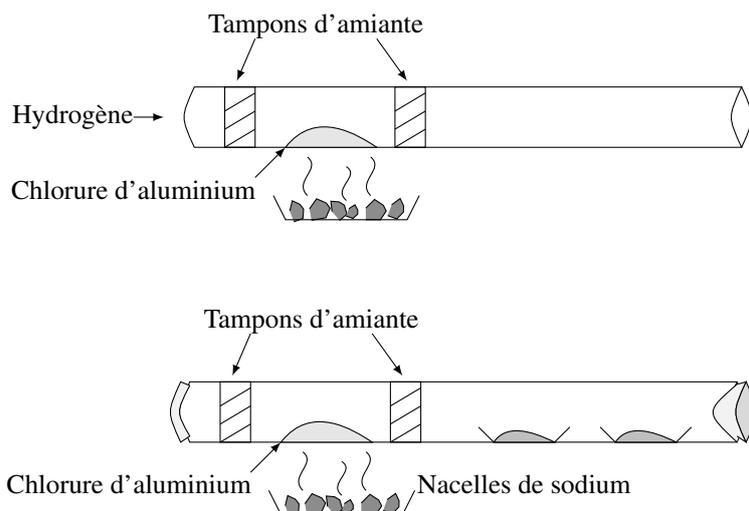


FIGURE III.6 – Étapes de la réduction du chlorure d'aluminium par le sodium au laboratoire (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 24])

de l'usine Rousseau Frères située dans le quartier de la Glacière¹²². RIVOT, expert de ce type de procédé grâce à sa connaissance de la métallurgie du zinc, apporte des conseils¹²³. Cette opération d'extrapolation réussie encourage à développer l'ensemble du procédé à grande échelle¹²⁴. Pour ce faire, DUMAS propose à DEVILLE d'utiliser les fonds de NAPOLÉON III à l'usine de Javel où les responsables du laboratoire Charles TISSIER (1832–1864) et son frère Alexandre TISSIER (1835–1860) commencent à l'assister avant de quitter l'usine après un conflit avec la direction¹²⁵. Le directeur DE SUSSEX met à disposition un hangar entre janvier et juin 1855¹²⁶ et des appareils sont mis en place avec les « encouragements » du commandant FAVÉ (1812–1894), officier d'ordonnance de l'Empereur et professeur à l'École Polytechnique¹²⁷. Cette accumulation de collaborations industrielles montre que DEVILLE doit aller chercher dans l'atelier manufacturier des moyens techniques et humains pour mener à bien ses travaux. Bien que la campagne d'essais soit courte et ne dure que quinze jours, des résultats sont présentés à l'Académie le 18 juin 1855 et des lingots d'aluminium sont exposés à l'Exposition universelle de

122. Il s'agit d'Émile ROUSSEAU (1818–1888) et de Jean-Jacques ROUSSEAU (1804–1864). Pour ce développement en deux temps : [PLATEAU 2004, p. 41]. Pour les détails techniques : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 20] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 425]. Je redonne des détails en page 64. Ce quartier se situe en principe à proximité de la Place d'Italie mais l'en-tête d'un courrier datant de 1857 mentionne l'adresse 9, rue de l'école de médecine, produits chimiques, instruments de physique, ustensiles de laboratoire [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier du 4 avril 1857-II. Courriers divers-167].

123. DEVILLE le cite en 1856 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 431]. RIVOT a été ingénieur-conseil d'une compagnie de métallurgie du zinc en Belgique avant 1848, vraisemblablement celle de la Vieille Montagne. Voir : [« Notice sur les travaux de M. L. E. Rivot, ingénieur en chef des Mines » 1869]. En 1845, il rédige un mémoire sur la métallurgie du zinc (cité dans [GARÇON 1998, p. 120]). Nous reviendrons sur l'importance de ces procédés en page 76. Un essai inspiré d'un procédé de THENARD et GAY-LUSSAC est notamment conduit [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 20-21]. Sur ce procédé permettant également d'obtenir le potassium, voir la page 76.

124. PLATEAU 2004, p. 41.

125. L'usine de Javel, située dans un village appartenant aujourd'hui au 15^{ème} arrondissement de Paris, a été fondée en 1784. Claude-Louis BERTHOLLET (1748–1822) y a mené des expériences sur le blanchiment du linge en 1785. On trouve un bref historique sur le site internet [En ligne : *Historique, l'origine du mot eau de Javel p. d.*, consulté en juin 2015].

126. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 416.

127. *Ibid.*, p. 419.

1855 sur proposition de l'Empereur ¹²⁸. Après la reprise du hangar par la compagnie possédant l'usine de Javel, les appareils sont ramenés au laboratoire de l'ENS* ce qui le met sur la voie d'une spécialisation en métallurgie ¹²⁹.

III.1.3.2 Réduire et volatiliser, un principe général de fabrication

Le même procédé de réduction d'un chlorure métallique par le sodium est appliqué à d'autres corps à partir de 1857. Le silicium tout d'abord, par une technique consistant à vaporiser du chlorure de silicium dans une cornue puis à le faire circuler sur des nacelles remplies de sodium comme dans le procédé de l'aluminium ¹³⁰. Le magnésium ensuite, dans des recherches en collaboration avec CARON. Cette fois la réaction se fait en creuset fermé ¹³¹ mais le magnésium est ensuite purifié dans un appareil distillatoire ouvert constitué de deux tubes inclinés (tube extérieur en terre et tube intérieur en charbon) chauffés dans un fourneau. Une nacelle de charbon contenant le métal est introduite dans les tubes sous circulation d'hydrogène. Les vapeurs de magnésium sont entraînées par le gaz et condensées plus bas dans une zone froide (voir la figure III.7) ¹³². Dans ces travaux, les deux auteurs signalent la parenté du magnésium avec le zinc, car, comme pour l'aluminium, la classification des métaux est un de leurs objectifs ¹³³. Avec ces exemples apparaît donc l'utilisation croissante de fours au laboratoire de l'ENS qui va être complétée par d'autres techniques venant de la métallurgie du platine (voir la page 67).

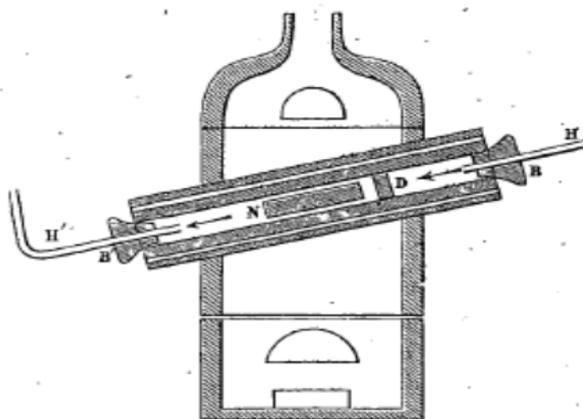


FIGURE III.7 – Appareil de distillation du magnésium (1857 - schéma donné dans : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1863, p. 347])

III.1.3.3 Des appareils de laboratoire analogues à ceux de l'atelier

Pour comprendre à quel point DEVILLE, épaulé par DEBRAY, trouve dans les techniques d'atelier une ressource matérielle, il faut s'arrêter sur le lien entre appareils de laboratoire et d'ateliers sur ce cas de l'aluminium.

128. Un fléau de balance précision en aluminium est également présenté au stand des fabricants d'instruments COLLOT. Il est maintenant exposé au Musée des Arts et Métiers [PLATEAU 2004, p. 41-42].

129. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 420.

130. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857c, p. 66.

131. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1857] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1863].

132. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1857, p. 395]. En 1863, le montage de distillation du magnésium est repris et décrit plus en détails [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1863, p. 346-348].

133. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1857, p. 394].

Considérons d'abord la production du sodium (figure III.8). L'appareil de laboratoire comporte un récipient contenant un mélange de carbonate de sodium, de charbon et de carbonate de calcium¹³⁴ dans une bouteille à mercure. Le sodium obtenu à l'état de vapeur est condensé dans une pièce plate en dehors du four, liquéfié et recueilli dans une bassine en fonte contenant de l'huile de schiste¹³⁵. L'appareil d'atelier, de capacité plus grande, comporte deux tubes de fer protégés de la chaleur par un *lut** et un manchon de terre réfractaire¹³⁶ introduits dans un four à réverbère¹³⁷. Il est donc conçu à l'image de l'appareil de laboratoire sans aucune méthode théorique d'extrapolation. La différence essentielle entre les deux réside dans la marche de l'opération. Alors que le montage de laboratoire est destiné à traiter des lots de l'ordre de 2 kilogrammes pendant deux heures, les tubes de l'appareil d'atelier peuvent contenir 9 à 10 kilogrammes¹³⁸ et surtout, produisent en continu. Un système de chargement est donc prévu et le fonctionnement nécessite la présence d'un ouvrier. Ces procédés de distillation réductive sont une nouveauté technique majeure en métallurgie depuis la fin du XVIII^e siècle (voir la page 76).

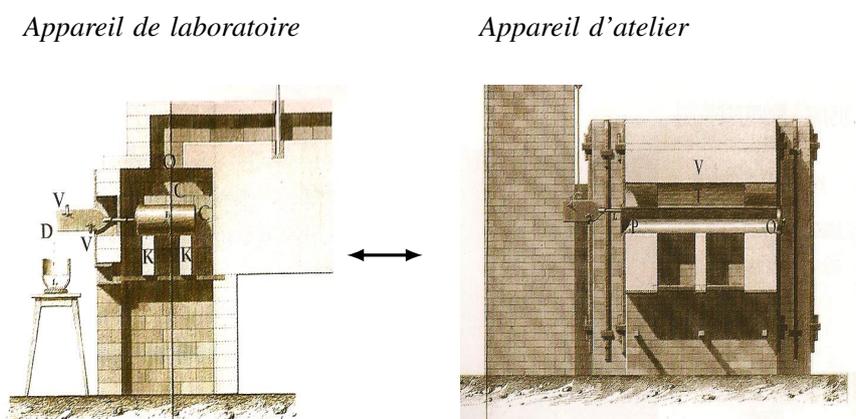


FIGURE III.8 – Procédés de fabrication du sodium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 426-434, planche III]

L'étape de préparation du chlorure d'aluminium présente la même similitude (voir figure III.9). Dans l'appareil de laboratoire, cinq kilogrammes d'alumine sont traités en présence de charbon et d'huile dans une cornue en grès vernie de dix litres, sous un courant de chlore. Le chlorure d'aluminium est volatilisé et condensé dans un récipient en verre (F)¹³⁹, disposition elle-même empruntée à EBELMEN pour la préparation du chlorure de silicium¹⁴⁰. L'appareil d'atelier quant à lui, est conçu comme une reproduction en grand avec une *cornue à gaz** de trois cents litres (XY) contenant un mélange d'alumine et de goudron, traversée par un courant de chlore et envoyant le chlorure d'aluminium dans une chambre en brique recouvertes de faïence vernissée (L)¹⁴¹.

L'étape finale de réduction du chlorure d'aluminium par le sodium est pensée de la même manière (figure III.10). DEVILLE indique d'ailleurs que les appareils « n'étaient que la reproduction, sur une grande échelle, de [ses] procédés de laboratoire fondés sur la méthode mémo-

134. Le carbonate de calcium est destiné à maintenir le mélange dans un état pâteux pendant la chauffe [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 20].

135. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 426-432.

136. *Ibid.*, p. 434.

137. Les dimensions de chaque tube ne sont pas très grandes (120 centimètres sur 14 centimètres). DEVILLE précise que pour une capacité cinq fois plus forte, augmenter la taille de l'appareil par cinq n'a pas convenu. Il a fallu tâtonner pour trouver des dimensions convenables de tubes et en utiliser plusieurs pour augmenter la capacité

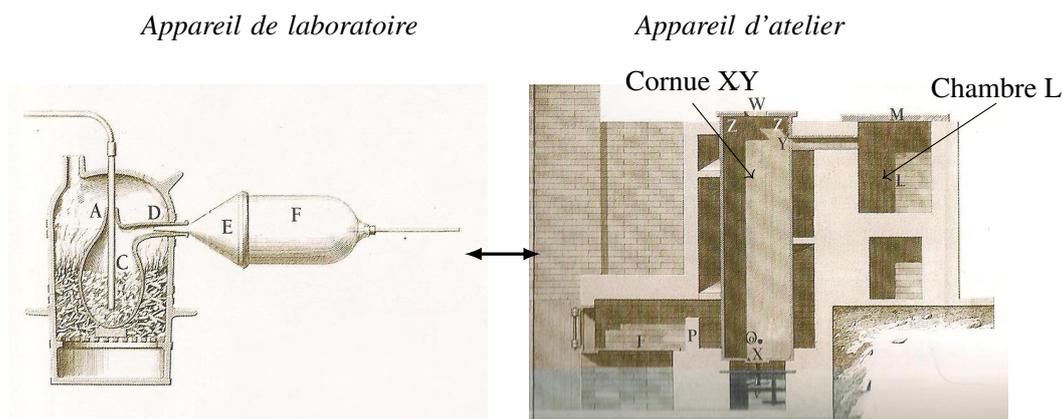


FIGURE III.9 – Procédés de fabrication du chlorure d’aluminium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 438-439, planche III]

nable de M. WÖHLER »¹⁴². Le chlorure d’aluminium est placé dans le récipient A, volatilisé pour être transféré en B où se trouvent 50 à 60 kg de pointes de fer qui fixent des impuretés. En D se trouvent des nacelles de sodium. Le chlorure d’aluminium commence par réagir avec la première, puis de proche en proche, chaque nacelle est soumise à la réaction jusqu’à épuisement de la dernière. Elles sont ensuite retirées et remplacées en continu par des opérateurs, ce qui différencie à nouveau la conduite de cette opération de celle du laboratoire. Le procédé se termine par un chauffage du mélange dans des pots placés dans un four à réverbère afin de volatiliser le chlorure double et de le séparer de l’aluminium¹⁴³.

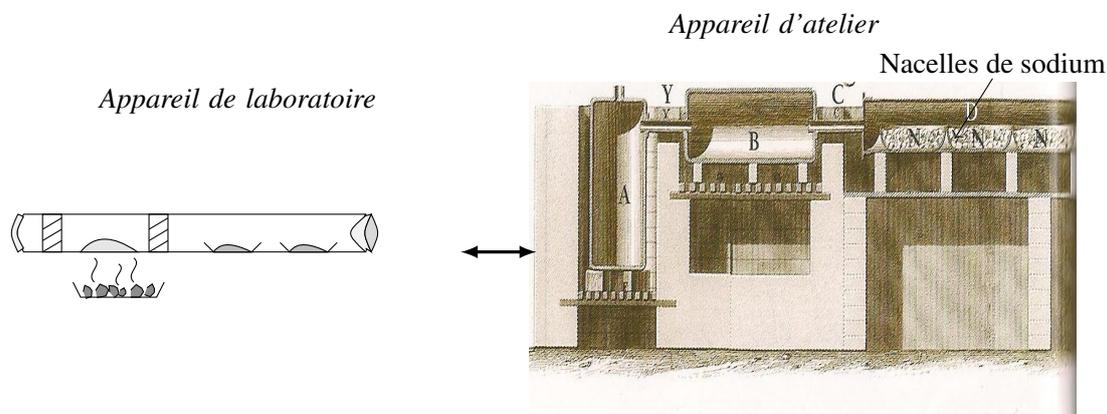


FIGURE III.10 – Procédés de fabrication de l’aluminium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 444-446, planche III]

Des échanges de matériel se font donc sous forme d’allers-retours entre les deux lieux, atelier et laboratoire, entre lesquels DEVILLE évolue pour imaginer puis développer des modes

totale de l’appareil [ibid., p. 432-434].

138. Ibid., p. 431, 435.

139. Ibid., p. 438.

140. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855b, p. 22-23.

141. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 439.

142. Ibid., p. 444.

143. Ibid., p. 445-446.

opérateurs de préparation de corps en haute température. Or, ces formes techniques vont inspirer les expériences de dissociation, ce qui place donc les faits de mécanique chimique en relation avec la métallurgie.

III.1.3.4 DEVILLE, savant entrepreneur

Cette manière d'aborder des recherches de chimie dessine le portrait d'un savant qui cherche simultanément à faire preuve d'inventivité technique et scientifique plutôt qu'un chimiste de laboratoire déléguant à d'autres les applications de ses découvertes. DEVILLE est au contraire à la fois actif dans des opérations de montage industriel et de réflexion sur les opérations chimiques.

Quelques données supplémentaires sur l'histoire de l'industrialisation du procédé d'aluminium permettent de le comprendre¹⁴⁴. DEVILLE se met d'abord en contact avec les frères ROUSSEAU puis les frères TISSIER dans les ateliers de Javel, nous l'avons vu (voir page 59). Mais à cette occasion, des problèmes relationnels apparaissent. Dans un courrier publié dans les *Annales de chimie et de physique* en 1858 et adressé à ses rédacteurs, DEVILLE présente les deux jeunes frères TISSIER comme des chimistes attachés au laboratoire d'essais de la manufacture de Javel au moment où un hangar lui est prêté pour poursuivre des essais avec les fonds de l'Empereur¹⁴⁵. Ils sont chargés de surveiller les opérations quand il n'est pas présent en échange d'appointements pris sur ces fonds. Mais ce contrat est rompu au bout de deux mois seulement en raison de « mésintelligences » entre les deux frères et le directeur, DE SUSSEX. C'est dans ce contexte qu'une partie des appareils est déplacée en juillet 1855 dans la cour du laboratoire de l'ENS* et que DEVILLE, généreux ou bien ayant besoin d'opérateurs, accueille les frères TISSIER. Mais, peu de temps après, il rompt à son tour avec eux en raison de leur prise d'un brevet sur les appareils à sodium¹⁴⁶. S'ensuivent alors deux développements à grande échelle sur deux sites différents : l'un dans les ateliers des frères ROUSSEAU à la Glacière à partir du printemps 1856 et l'autre, de courte durée, à Amfreville-la-mi-voie, près de Rouen, dans une usine ouverte par Adolphe CHANU¹⁴⁷ en juillet 1855 et dirigée par les frères TISSIER, chassés du laboratoire de l'ENS*¹⁴⁸. Les frères ROUSSEAU sont soutenus par DUMAS et collaborent avec DEVILLE, DEBRAY et Paul-François MORIN (1818–1879), membre du laboratoire de chimie de la Sorbonne, et qui a participé aux essais sur l'aluminium à l'ENS*¹⁴⁹. Ils y développent un procédé à base de chlorure double. Les frères TISSIER quant à eux travaillent sur l'utilisation de la cryolithe¹⁵⁰, sur les recommandations de DEVILLE, si l'on en croit sa lettre de réclamation¹⁵¹. La cryolithe est un fluorure double d'aluminium et de sodium que le chimiste Heinrich ROSE (1795–1864) a proposé d'utiliser comme minerai d'aluminium à la fin 1855. DEVILLE a ensuite montré que l'on peut ajouter du fluorure de calcium dans l'étape de réduction de son procédé, ce qui provoque le rassemblement de l'aluminium au fond du creuset¹⁵².

144. Pour avoir un aperçu encore plus complet, voir : [PLATEAU 2004] et [LE ROUX 2015].

145. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1858, p. 505.

146. *Ibid.*, p. 505.

147. Il existe une lettre de cet industriel dans la correspondance de DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, II.98 Lettres d'Adolphe CHANU, 14 février 1856].

148. PAQUOT 1999, p. 1167.

149. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 458]. MORIN est entré au laboratoire de chimie de la Sorbonne en 1855. Il quittera l'industrie de l'aluminium en 1870 pour se tourner vers une carrière politique. Voir : [En ligne : *Repères chronologiques sur l'aluminium (IHA) p. d.*, consulté en juin 2017].

150. PLATEAU 2004, p. 4.

151. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1858, p. 505.

152. Voir : [PLATEAU 2004, p. 42-43]. On peut aussi consulter le mémoire complet de DEVILLE sur l'aluminium

Mais, à Rouen, les deux frères TISSIER peinent à obtenir le rendement attendu et supplient régulièrement DEVILLE de leur venir en aide¹⁵³. Devant l'absence de résultats, CHANU prend la décision de fermer l'usine en février 1856 et DEVILLE envoie aux deux frères une lettre de rupture¹⁵⁴. Malgré l'aide financière d'un certain W. MARTIN quelques mois plus tard, l'usine finit par péricliter définitivement en raison de difficultés techniques et de la baisse du prix de l'aluminium¹⁵⁵. Dans ce contexte de rivalité industrielle, DEVILLE écrit finalement un ouvrage sur la métallurgie et les propriétés de l'aluminium pour affirmer la primauté de ses travaux¹⁵⁶ après la parution d'une publication des deux frères TISSIER, *L'aluminium et les métaux alcalins*, qui, pour DEVILLE est une spoliation de ses idées et des plans à l'origine des appareils manufacturiers¹⁵⁷. Ce premier épisode montre donc que DEVILLE maîtrise des techniques d'atelier partagées par un groupe plus large et consacre du temps à revendiquer cette compétence.

Après ce conflit, seule la Société installée à la Glacière reste dans la course de l'innovation industrielle de la fabrication de l'aluminium. Après des plaintes du voisinage en avril 1857, elle est déplacée à Nanterre sous la direction de Paul MORIN en juin. C'est la naissance de la société Paul Morin et Compagnie permettant de quadrupler la production¹⁵⁸. Pour ce faire, DEVILLE réunit des fonds d'origine familiale d'une part et provenant du Crédit mobilier des frères PÉREIRE d'autre part, par l'entremise de l'un de ses fondateurs, Adolphe D'EICHTAL et l'ingénieur du Corps des Mines Louis LE CHATELIER (1815–1873), conseiller technique au crédit mobilier PÉREIRE depuis 1855¹⁵⁹. Un polytechnicien, JACQUEMART, fabricant d'alun du département de l'Aisne, est également associé¹⁶⁰. Ultime épisode de ce feuilleton industriel, en juillet 1860, la production est transférée sur le site de Salindres¹⁶¹ de la Société des produits chimiques d'Alais et de la Camargue, ancêtre de la société Péchiney¹⁶², suite à des négociations menées par DEVILLE et LE CHATELIER avec son fondateur Henry MERLE (1825–1877) débütées en 1858. Henry MERLE est un ancien élève de l'ECAM*, proche de DUMAS, qui a créé en 1855 une fabrique de soude par le procédé Leblanc. Sa société possède également des marais salants en Camargue. Cet accord permet de développer un procédé de préparation d'aluminium à une plus grande échelle avec des opérateurs expérimentés pour ce type de production. Plusieurs modifications sont apportées au mode opératoire initial¹⁶³. Finalement, JACQUEMART et MORIN participent au démarrage des installations de Salindres en collaboration avec USIGLIO, directeur de l'usine. La société Paul Morin reste à Nanterre pour transformer et vendre l'aluminium¹⁶⁴. L'idée est aussi de changer de matière première et de remplacer l'alun par la *bauxite**

et le sodium : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c].

153. On trouve une lettre à ce sujet dans la correspondance de DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d.].

154. Ils y répondent par un courrier exprimant un grand désarroi [PLATEAU 2004, p. 46] et [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d., Lettre de Charles TISSIER du 23 sept. 1856, Correspondance II, 99].

155. PLATEAU 2004, p. 46.

156. Paru en 1859 sous le nom *De l'aluminium, ses propriétés, sa fabrication et ses applications* (Paris, Ed. Mallet Bachelier). Voir [PAQUOT 1986, p. 50].

157. Sur ce point : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1858, p. 506-507]. Pour le récit détaillé de cette affaire, Jean PLATEAU donne toutes les références de courriers et de publications [PLATEAU 2004, p. 45-57].

158. Il s'agit d'une société en commandite [PAQUOT 1999, p. 1168].

159. Voir : [PLATEAU 2004, p. 47] et sur Louis LE CHATELIER, [En ligne : *Repères chronologiques sur l'aluminium (IHA)* p. d., consulté en juin 2017].

160. PLATEAU 2004, p. 47.

161. Salindres est dans le Gard.

162. [En ligne : *Repères chronologiques sur l'aluminium (IHA)* p. d., consulté en juin 2017].

163. Voir en particulier : [PLATEAU 2004, p. 48-49].

164. *Ibid.*, p. 48-49.

dont la forte teneur en aluminium a été mise en évidence par BERTHIER en 1821¹⁶⁵. DEVILLE soutient ce développement industriel par les compétences de son laboratoire en analyse minérale en testant différentes bauxites du Gard et du Var¹⁶⁶. Il n'est donc pas dans la position d'un chimiste détaché de la production manufacturière mais y trouve au contraire les ressources d'une inventivité technique et des travaux de recherche pour son laboratoire. Par ailleurs il s'implique dans le développement industriel. Trois conclusions ressortent alors :

- DEVILLE ne sépare pas chimie « pure » et chimie manufacturière et consacre une part de son temps de travail à des négociations, correspondances et opérations de montage industriel¹⁶⁷.
- Par cette recherche de reconnaissance dans le domaine de la minéralogie et la métallurgie, tout un groupe d'industriels vient compléter son réseau relationnel et il apparaît comme un professeur institutionnellement bien placé représentant ce groupe.
- Dans ce domaine nouveau de la chimie, les phénomènes à observer sont similaires dans un atelier ou dans un laboratoire animé par des chimistes appartenant aux cadres universitaires.

Il en résulte que l'activité de DEVILLE est étroitement reliée aux arts métallurgiques d'une manière rappelant celle établie par Ursula KLEIN à propos de la chimie du XVIII^e siècle (voir la page 215). C'est une conclusion à laquelle arrive également Muriel LE ROUX à propos de cet épisode de mise au point du procédé de fabrication de l'aluminium¹⁶⁸. La recherche est même contrainte par des préoccupations comme le prix de revient par exemple. L'économiste Jean FOURASTIÉ (1907–1990) a consacré un article aux conséquences économiques et sociales des travaux de DEVILLE sur l'aluminium¹⁶⁹. Les présentant comme un parfait exemple des « progrès techniques [...] issues des découvertes scientifiques », il montre que DEVILLE considérait avec une égale curiosité les « problèmes pratiques de la production industrielle et la découverte des “lois de la nature” » citant la présence de calculs de prix de revient dans ses cahiers de laboratoire¹⁷⁰. En utilisant une méthode économétrique consistant à exprimer le prix de cent kilogrammes d'aluminium en « salaires horaires », c'est-à-dire en comparant le prix monétaire de l'aluminium au salaire horaire moyen de l'époque considérée, FOURASTIÉ montre que ce dernier est tombé de l'ordre de 300000 (salaires horaires pour 100 kg) en 1856 à 50000 en 1860 pour finir en 1982 à 40. Selon lui, la présence de prix de revient dans les cahiers de laboratoire traduit le fait que cette question était considérée comme primordiale par DEVILLE et correspond plus généralement à une orientation intellectuelle de cette époque selon laquelle ingénieurs et savants doivent rendre des services à l'humanité, au sens d'une « mission sociale »¹⁷¹. Dans un article plus ancien, Maurice DAUMAS insiste également sur la question de la diminution du prix

165. Le procédé a du succès puisqu'aux environs de 1860, Lowthian BELL (1816–1904), métallurgiste anglais, possédant avec ses frères des usines dans la région de Newcastle, le transpose dans une usine située à Washington, près de Newcastle [CHEVALIER 1862, p. 106].

166. Jean PLATEAU pense que cette série d'études en complément d'autres sur les feldspaths, kaolins et argiles contribuent à le faire élire dans la section Minéralogie et géologie de l'Académie des sciences en 1861 [PLATEAU 2004, p. 49].

167. Cette dimension apparaît nettement dans l'introduction du mémoire de 1856 sur l'aluminium et le sodium [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 418].

168. LE ROUX 2015, p. 120.

169. FOURASTIÉ 1983.

170. L'un, notamment daté de 1856 [ibid., p. 22-23].

171. Ibid., p. 23-24.

en qualifiant le zèle de DEVILLE de celui d'un « homme de science curieux et entreprenant »¹⁷².

Cette situation apparaît souvent dans des travaux chimiques de cette époque. Par exemple, un mémoire de Théophile SCHLÆSING (1824–1919) et Eugène ROLLAND (1812–1885) sur un procédé de production de carbonate de sodium destiné à se substituer au procédé LEBLANC est exemplaire d'un développement industriel de chimie lourde¹⁷³. SCHLÆSING et ROLLAND sont deux polytechniciens entrés dans l'Administration des tabacs¹⁷⁴. L'association entre ces deux hommes correspond donc à celle d'un chimiste et d'un mécanicien issus du même corps d'État et prenant part au montage d'une unité manufacturière comme le fait DEVILLE. Leur mémoire développe un nombre considérable d'aspects techniques et chimiques mais aussi une étude du prix de revient en tenant compte du volume de production, du prix de vente du produit, des frais de main d'œuvre, des consommations de matière première, de combustible et de l'entretien des appareils¹⁷⁵. L'activité chimique de laboratoire apparaît finalement dans ces exemples comme entremêlée à celle de la production manufacturière, tout comme celle de la métallurgie du platine développée à l'ENS à partir de 1855 que je vais décrire maintenant.

III.1.3.5 Métallurgie du platine : techniques du chalumeau et du creuset en chaux (1855-1860)

Les techniques d'extraction de métaux de la « mine de platine » permettent aussi l'équipement du laboratoire, cette fois dans le domaine des très hautes températures, que DEVILLE qualifie de « chaleur bleue ». L'expertise acquise apporte cette fois une reconnaissance internationale. DEVILLE et DEBRAY décident en effet de développer l'utilisation de **chalumeaux oxydriques*** pour faire fondre les métaux de la « mine de platine »¹⁷⁶. À l'origine, en 1855, ils veulent, d'après la notice biographique de Désiré GERNEZ, découvrir de nouveaux métaux

172. DAUMAS y défend, au sortir de la seconde guerre mondiale, l'honneur de DEVILLE attaqué par un auteur allemand donnant une lecture nationaliste de sa rivalité avec BUNSEN sur l'aluminium [DAUMAS 1949, p. 355].

173. [SCHLÆSING et ROLLAND 1868]. Le mémoire date de 1868 mais les travaux ont été conduits à partir de 1855. Le procédé consiste à faire réagir du bicarbonate d'ammoniaque sur le sel et conduira au procédé SOLVAY. La réaction qui s'y déroule est : $\text{NaCl} + \text{NH}_4\text{HCO}_3 \longrightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. En fait elle est conduite en mettant en contact de l'eau salée, du dioxyde de carbone et de l'ammoniaque. Le procédé LEBLANC, dû à Nicolas LEBLANC (1742–1806) date de 1789 et consiste à faire réagir du chlorure de sodium avec de l'acide sulfurique puis du carbone [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 207].

174. SCHLÆSING est diplômé en 1843. D'abord nommé au Service des Manufactures royales des tabacs de 1843 à 1846, puis directeur de l'École des tabacs en 1846, il est surtout connu pour avoir produit des travaux en chimie végétale et agricole [Document d'archive en ligne : *Archives de la SEITA Seine Saint-Denis 2011*, p. 12, consulté en avril 2017] et [En ligne : *Schloesing Jean Jacques Théophile p. d.*, consulté en janvier 2015]. En 1873, il supplée BOUSSINGAULT au **Conservatoire nationale des arts et métiers (CNAM)*** pour y poursuivre sa carrière. Pour une biographie, voir : [LINET 1920]. ROLLAND est un polytechnicien entré lui aussi en 1832 dans l'Administration des tabacs et d'abord affecté à la Manufacture des tabacs de Strasbourg. Présenté comme un disciple de Jean-Victor PONCELET (1788–1867), c'est un spécialiste de mécanique. Il est également connu pour avoir travaillé sur des problèmes de régulation [PHILLIPS et SCHLÆSING 1885].

175. En cinq pages, ce qui n'est pas négligeable [SCHLÆSING et ROLLAND 1868, p. 58-63].

176. Ou encore : minerai de platine. Ces métaux, tous placés à côté les uns des autres dans l'actuel tableau périodique des éléments ont des propriétés communes, notamment leur inertie chimique et leur pouvoir à catalyser (pas encore identifié à l'époque de DEVILLE) : platine, iridium, osmium, palladium, rhodium, ruthénium et le rhénium, ce dernier ne faisant pas l'objet des investigations de DEVILLE et DEBRAY. Le minerai contient en général 80 % de platine, 12 % de substances étrangères et le reste est constitué des cinq autres métaux (le rhénium est rarement présent). Le platine, l'iridium et l'osmium sont très denses (densité de l'ordre de 20) ; le palladium, le rhodium et le ruthénium sont à peu près deux fois moins denses. Il existe un composé chimique défini : l'osmiure d'iridium [GERNEZ 1894, p. 26].

dans le contexte des découvertes d'éléments grâce à la spectroscopie¹⁷⁷. Le platine est historiquement intéressant dans la mesure où il symbolise la réunion de problèmes métallurgiques et chimiques et a été depuis la fin du XVIII^e siècle un objet d'échanges entre chimistes, industriels et orfèvres¹⁷⁸. Par sa résistance chimique, il offre de nombreuses possibilités, notamment pour travailler l'acide sulfurique à chaud d'où son intérêt pour fabriquer des ustensiles. Parmi les industriels du platine parisiens, DEVILLE et DEBRAY collaborent dès le début de leurs essais avec l'orfèvre François-Auguste SAVARD (1803–1875) qui met à leur disposition des fours et des appareils de laminage et réalise, sur du cuivre, un plaquage de platine fondu parfaitement étanche à l'acide nitrique, contrairement au platine habituellement commercialisé qui est beaucoup plus poreux. Les industriels H. DESMOUTIS, CHAPPUIS et François-Adrien QUENESSEN (1813–1889) fournissent également des échantillons, les deux premiers réalisant également un creuset en platine fondu qu'ils jugent beaucoup plus malléable que le platine habituel¹⁷⁹. D'autres essais montrent qu'une lame de platine fondu n'a pas le même effet sur la réaction entre l'oxygène et l'hydrogène que le platine poreux¹⁸⁰.

Chalumeaux L'originalité du matériel utilisé réside dans l'association de creusets en chaux et d'un chalumeau alimenté par de gros débits de gaz, l'ensemble permettant d'atteindre les températures nécessaires à la fusion des métaux. Du gaz d'éclairage ou de l'hydrogène peuvent être utilisés comme combustibles¹⁸¹. Les chalumeaux sont commercialisés et utilisés depuis la première moitié du siècle¹⁸². Ils nécessitent de maîtriser le stockage et la mise en circulation des gaz combustible et comburant. La chaîne de production de l'oxygène regroupe un four à réverbère, un système de barillet en cuivre, alimentant un gazomètre pour le stockage du gaz (voir la figure III.11)¹⁸³. L'hydrogène quant à lui est préparé par une réaction d'acide sulfurique sur du zinc dans un générateur en continu constitué soit d'un récipient emprunté à DESBASSAYNS¹⁸⁴ soit d'un dispositif conçu au laboratoire¹⁸⁵. La figure III.12 montre l'appareil de fusion du pla-

177. La notice de GERNEZ, ancien élève de l'ENS, contient beaucoup de détails sur la vie du laboratoire et l'origine de plusieurs travaux [GERNEZ 1894, p. 25].

178. LAVOISIER fait une démonstration en 1783 à l'Académie de la fusion de platine grâce à un fourneau activé par de l'oxygène devant le Grand Duc et la Grande Duchesse de Russie [DAUMAS 1955, p. 143]. Louis-Bernard GUYTON DE MORVEAU (1737–1816) développe dans les années 1770/1780 l'utilisation du platine dans la fabrication d'ustensiles et d'outils de laboratoire. Ses liens avec l'orfèvre Marc-Étienne JANETY ont été établis [SMEATON 2000, p. 211-235]. L'histoire du développement de l'industrie du platine en France montre des liens étroits entre industriels, orfèvres et chimistes rattachés à la Monnaie de Paris. Par exemple les industriels Pierre-Augustine CUOQ (1778–1851) et COUTURIER travaillent avec Louis-Nicolas VAUQUELIN (1763–1829), collaborateur à ce moment de la Monnaie, et l'essayeur de la Monnaie Jean-Noël BRÉANT (1775–1850) à la fin des années 1810 [MAC DONALD 1982, p. 317].

179. Voir : [ibid., p. 278-279] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 198-199]. Pour des renseignements complets sur ces industriels et leurs entreprises, voir : [MAC DONALD 1982, p. 317-321]. L'atelier de SAVARD est situé rue Saint-Gilles depuis 1829 [ibid., p. 278-279].

180. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 198.

181. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 420.

182. Voir [TURNER 1983, p. 215-216] ou encore l'exemple du traité sur l'utilisation du chalumeau en chimie par le fabricant et chimiste GRIFFIN [GRIFFIN 1827].

183. Description complète dans : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 425].

184. Sur cet inventeur (voir la page 55).

185. Le récipient est en verre ou en grès. Il peut aussi être conçu en plomb ou en cuivre doublé de plomb. Une circulation permanente de l'acide est assurée avec visualisation du niveau par un tube en verre extérieur. Un refroidissement permanent est nécessaire. Un système de soupape permet d'éviter les surpressions [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 428]. On trouve aussi un descriptif de cet appareil dans : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 271-272].

tine cédé au laboratoire par le gouvernement russe en 1860¹⁸⁶ avec un chalumeau de grande taille connecté à un grand **gazomètre*** à oxygène et destiné à chauffer un four en deux parties construit en chaux, matériau dont l'intérêt doit être commenté¹⁸⁷.

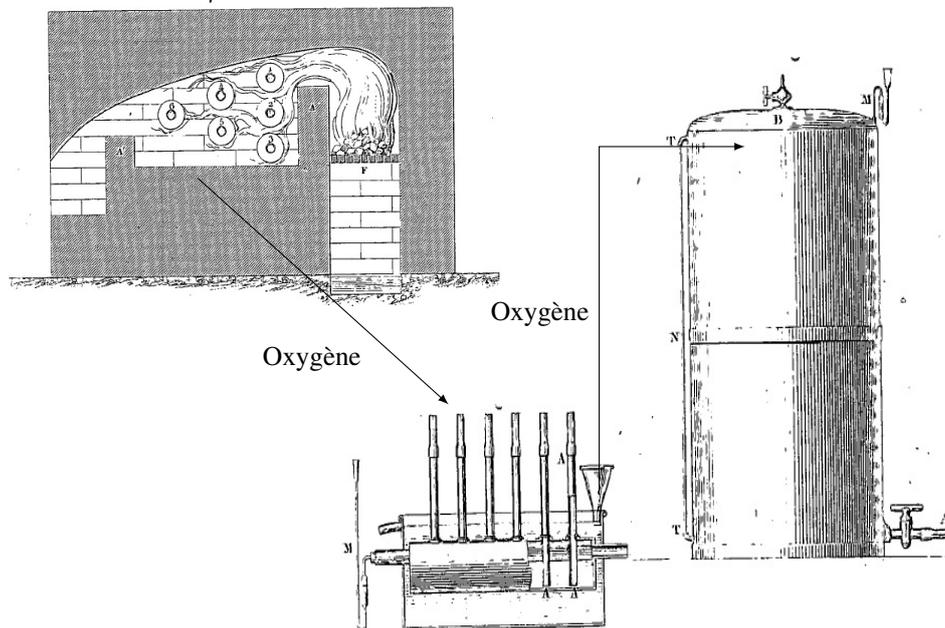


FIGURE III.11 – Chaîne de production de l'oxygène pour l'alimentation des chalumeaux [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 425]

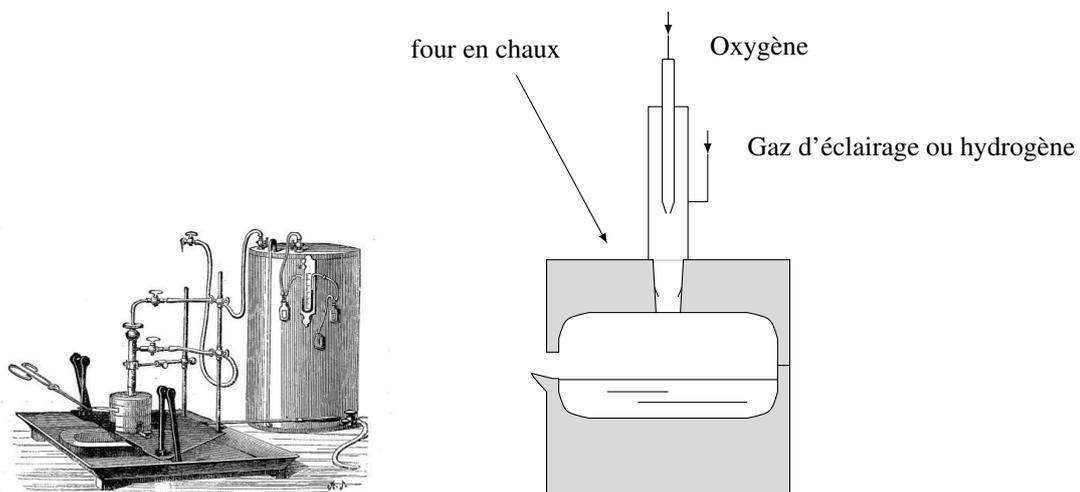


FIGURE III.12 – Appareil de fusion du platine DEVILLE et DEBRAY [FONTAINE 1891, p. 78] et schéma du four (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 421])

Technique du four et du creuset en chaux Dans une publication résumant les travaux sur la mine du platine, DEVILLE explique l'intérêt de la chaux. D'une part, c'est un très bon isolant

186. Le lien avec la Russie est expliqué ci-après [GERNEZ 1894, p. 28].

187. Schéma trouvé dans le catalogue FONTAINE [FONTAINE 1891, p. 78].

thermique, d'autre part, elle rayonne la chaleur d'où la possibilité d'en faire des parois réverbérantes et enfin elle joue un rôle purificateur fixant des impuretés grâce à sa porosité¹⁸⁸. Deux types de fours, chacun constitué de deux parties, une sole et une voûte réverbérante, sont utilisés selon la quantité de platine à couler. Pour des masses de platine inférieures à 3-4 kilogrammes, elles sont directement creusées dans des morceaux de chaux¹⁸⁹ tandis que pour des masses supérieures (de l'ordre de 12 kilogrammes), chaque partie est elle-même constituée de briques de chaux maintenues entre elles par des armatures métalliques¹⁹⁰. Dans ce cas, la partie inférieure, maintenue par un cylindre en tôles métalliques est placée sur un système de bascule sécurisée pour la coulée du métal en fusion (voir figure III.13).

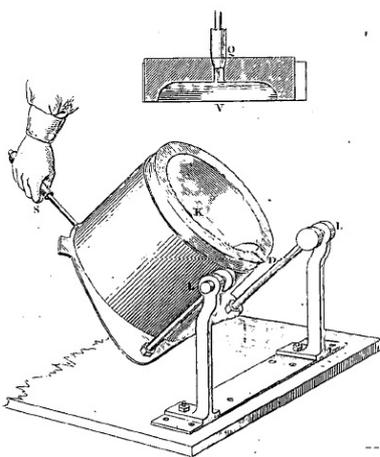


FIGURE III.13 – Appareil de coulée du platine pour les grandes masses [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 422-423]

La chaux sert à d'autres opérations. Pour fondre l'osmium par exemple, un four constitué de blocs de chaux est utilisé. On y place un creuset en chaux contenant lui-même un deuxième creuset plus petit en [charbon de cornue*](#) (voir la figure III.14). Une pièce conique recouvre le plus grand creuset afin de répartir la flamme du chalumeau sur les côtés. Pour ces réalisations, la matière première est de la chaux communément préparée à Paris¹⁹¹. Ces travaux ont donc recours à des techniques de métallurgie de fonte au creuset et utilisent des matériaux de filières minéralogiques telles que les fours à chaux. Pour d'autres opérations comme la préparation de l'osmium métallique à partir de l'osmiure d'iridium, des opérations de chauffe au creuset sont aussi mises en œuvre, accompagnées de quelques opérations en voie humide¹⁹². Cette technique de chauffage dans des creusets en chaux sera appliquée à la production d'autres métaux comme le manganèse, le chrome, le cobalt, le nickel¹⁹³. Des opérations de cristallisation de l'osmium dans l'étain à haute température inspirées des cristallisations dans les « solvants de la voie sèche » d'EBELMEN sont également mise en œuvre dans ces recherches qui forment donc avec les travaux précédents un ensemble technique et scientifique basé sur la métallurgie, le traitement du minerai et la synthèse de minéraux¹⁹⁴.

188. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 423.

189. *Ibid.*, p. 421.

190. Voir la description détaillée dans : [*ibid.*, p. 422-423].

191. *Ibid.*, p. 396-398.

192. *Ibid.*, p. 392-395.

193. Voir : [GERNEZ 1894, p. 19-20] et la publication [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857b]. Dans cet article

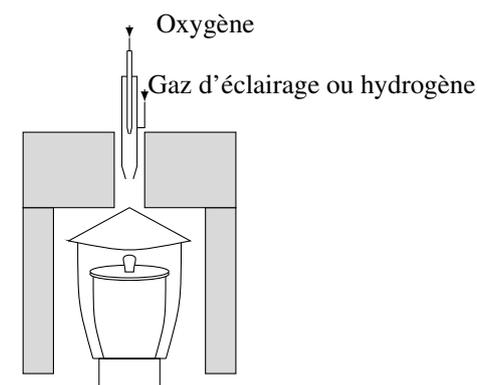


FIGURE III.14 – Appareil de fusion de l'osmium [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 396-398]

Nouvelle opportunité d'équipement du laboratoire dans un contexte de collaborations internationales À la fin des années 1850, un don du gouvernement russe, dont les circonstances montrent bien à la fois la compétence acquise par le laboratoire en hautes températures et sa réputation à l'échelle internationale, a pour conséquence d'étoffer encore l'équipement du laboratoire.

La demande initiale du gouvernement russe, en 1859, par l'intermédiaire du conseiller d'état et membre de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg Moritz von JACOBI (1801–1874)¹⁹⁵, est d'étudier la possibilité de traiter un stock de monnaie contenant du platine. La Russie possède en effet de grandes ressources de minerai platinifère dans l'Oural mais la circulation de cette monnaie a été interrompue en 1843 suite à l'augmentation du trafic de faussaires en raison de la chute de la valeur du platine. À partir de février 1860, 56 kilogrammes de minerai, de platine démonétisé et d'iridium sont livrés au laboratoire et de nouveaux appareils, fours et générateurs d'oxygène, sont installés au frais de la Russie. Après trois mois et demi de travail intense, et avec l'aide de Jules PELOUZE, président de la commission des monnaies et médailles de Paris, DEVILLE et DEBRAY montrent que l'on peut extraire près de 42 kilogrammes de métaux sous formes d'objets divers tels que des lingots, des plaques ou des fils. Le gouvernement russe renonce finalement à poursuivre ces essais mais lègue tout le matériel au laboratoire¹⁹⁶. Cette deuxième étape des travaux sur la métallurgie du platine fait l'objet d'un très long mémoire paru en 1861 dans les *Annales de chimie et de physique*¹⁹⁷. Outre JACOBI, d'autres personnages interviennent dans cette opération, comme le général SAMARSKI, chef du Corps des Mines de Russie, le lieutenant LISSENKO, officier du Corps des Mines de Russie reçu et formé au laboratoire de l'ENS* ou KOCHSHAROW de l'Académie des sciences de Saint-Pétersbourg¹⁹⁸. L'origine de la prise de contact entre DEVILLE et JACOBI reste indéterminée. Peut-être s'est-elle faite grâce à la relation entre les académies des sciences française et russe

de 1857, DEVILLE fait clairement le lien avec les travaux sur le platine.

194. Pour cette technique des « solvants de la voie sèche » dont j'ai déjà parlé en page 57, voir les explications dans : [HAUTEFEUILLE 1885, p. 518].

195. GERNEZ 1894, p. 28.

196. Sur cet épisode, voir : [ibid., p. 28-29] et [MAC DONALD 1982, p. 281-282].

197. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1861.

198. Le colonel DE RACHETTE, certainement officier de l'Empire, est également cité [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 388]. LISSENKO est dans un courrier du ministre des finances russe annonçant la livraison de la matière première datant de janvier 1860 [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Lettre de janvier 1860, II 155].

mais on peut aussi avancer plusieurs hypothèses liées à la réputation du laboratoire en minéro-métallurgie. La demande a peut-être pour origine les relations bien connues entre les Corps des Mines de Russie et de France¹⁹⁹, un rôle joué par la Monnaie de Paris car, dans tous ces essais, elle est sollicitée pour caractériser le métal²⁰⁰, ou bien enfin, la publicité donnée au laboratoire par les travaux sur l'aluminium.

Ces appareils se rajoutent aux nombreux moyens de chauffage déjà mis en place depuis 1851²⁰¹. Des brevets sont alors pris en France et en Angleterre en juillet 1857 au nom de DEBRAY et attribués à la Société Paul Morin et Compagnie de Nanterre²⁰². En France, les droits sont acquis par DESMOUTIS, CHAPPUIS et en Angleterre, par l'industriel George MATTHEY (1825–1913), ce dernier rendant visite au laboratoire de l'ENS* en septembre 1857 pour assister à des expériences de fusion²⁰³. La correspondance de DEVILLE témoigne par la suite d'échanges réguliers avec l'industriel anglais²⁰⁴, autre exemple de ses relations internationales. Enfin, DEVILLE mentionne dans son mémoire de 1859 sur le platine l'aide du jeune chimiste « habile », HAUTEFEUILLE, futur membre fidèle du laboratoire²⁰⁵. Sorti de l'ECAM* en 1858 et présenté à DEVILLE par DUMAS, il suggère aussi les liens qui existent entre le laboratoire de l'ENS et les écoles d'ingénieurs et montre comment de nouveaux collaborateurs sont associés au laboratoire²⁰⁶.

Les expériences de fusion du platine vont rester pendant longtemps une curiosité du laboratoire de l'ENS* et DEVILLE utilisera ses forces à partir de 1869 à la réalisation d'un mètre-étalon en alliage de platine et d'iridium²⁰⁷. On voit finalement à quel point toutes les études sont entrelacées et comment l'implication dans des développements industriels permet à la fois d'équiper le laboratoire, de lui fournir des collaborateurs et d'assurer une large publicité des travaux. De plus, le fait que DEVILLE insiste beaucoup dans sa première définition de la dissociation de 1857 sur une expérience de William GROVE consistant à mettre en contact de l'eau avec du platine incandescent s'explique²⁰⁸. En effet, ce genre d'expérience est tout simplement familière du laboratoire de l'ENS si bien que DEVILLE et DEBRAY ont pu essayer de la reproduire sans difficultés techniques.

III.1.3.6 Des bains bouillants à très haute température pour mesurer les densités de vapeur (1857-1860)

À partir de 1857, DEVILLE entame avec Léon TROOST des travaux sur les densités de vapeur à très haute température. TROOST est un ancien élève de l'ENS (1848-1851). D'abord

199. Voir à ce sujet : [D. GOUZÉVITCH et I. GOUZÉVITCH 1993].

200. MAC DONALD 1982, p. 278.

201. C'est pourquoi DEVILLE publie en 1856 un article sur les moyens d'obtenir de très hautes températures [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d].

202. Brevet 18532 pour la France et 1947 pour l'Angleterre. Voir : [CHASTON 1981, p. 127].

203. C'est justement suite à une rencontre avec MORIN que l'industriel anglais George MATTHEY entend parler du nouveau procédé de fusion [ibid., p. 127].

204. [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., II - Courriers de MATTHEY, 85 à 96].

205. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 388.

206. Pour des biographies d'HAUTEFEUILLE, voir : [LACROIX 1928], [MARQUIS 1903], [GERNEZ 1902] et [WISNIAK 2014b].

207. voir page 128.

208. Je précise les travaux de GROVE en pages 102 et 107. Nous allons plus loin revenir sur le fait que DEVILLE commence à utiliser le mot « dissociation » dans son article de 1856 sur les températures très élevées en mentionnant une voie nouvelle qui s'ouvre avec la manipulation des hautes températures [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 182].

nommé au lycée d'Angoulême (1851-1855), il obtient un congé pour préparer avec DEVILLE une thèse sur le lithium qu'il soutient en 1857. À partir de 1856, il est affecté comme professeur adjoint suppléant au lycée Bonaparte²⁰⁹ et poursuit après sa thèse des recherches avec DEVILLE²¹⁰. Le début de leur première publication de 1857 sur les densités est remarquable car il montre que leur objectif initial est de transférer des techniques de très hautes températures dans un protocole expérimental majoritairement utilisé en chimie organique ou bien avec des corps minéraux volatilisables à température moyenne, afin de l'étendre à des substances se vaporisant à plus haute température²¹¹. L'angle d'étude est donc essentiellement technique au départ avec, en particulier, « la nature du bain qui transmet la chaleur » et « la nature du vase où doit se vaporiser la substance essayée »²¹². DEVILLE et TROOST veulent surtout investir par un savoir-faire technique un domaine de la chimie suscitant beaucoup de questions.

L'historiographie suggère souvent que la dissociation aurait dès l'origine permis d'expliquer les densités anormales en supposant la séparation des corps composés au moment de la mesure de leur densité. La suite de mon analyse va montrer que le problème n'est pas aussi simple et qu'en particulier DEVILLE ne cherche pas du tout à travailler sur la [loi d'AVOGADRO](#) *. Pour commencer à comprendre ce problème complexe, il faut indiquer pour le moment que les mesures de densités de vapeur ont été développées par GAY-LUSSAC pour mettre en œuvre la [loi des densités](#)*²¹³. Perfectionnées ensuite en France par DUMAS, elles ont fini par conduire, pour ce dernier, à des contradictions dans les mesures de poids atomiques de substances minérales en 1832, causes de doutes sur la pertinence de l'atome en chimie et sur l'hypothèse d'Amedeo AVOGADRO (1778–1856) selon laquelle des volumes égaux de gaz contiennent, dans les mêmes conditions de pression et température, le même nombre de molécules mais postulant également que les molécules d'un corps simple, peuvent contenir plusieurs fois le même élément²¹⁴. Dans ce contexte, CAHOURS, ami de DEVILLE et élève de DUMAS²¹⁵, a affirmé en 1845 qu'il faut prendre les densités à une température très supérieure à celle du point d'ébullition pour obtenir la bonne valeur. Dans deux publications successives, l'une sur la densité de vapeur des « acides dérivés des alcools »²¹⁶ et l'autre sur celle du perchlorure de phosphore, il montre que la densité de l'acide acétique par exemple décroît de 3,20 à 2,08 entre 125°C et 338°C²¹⁷ tandis que la densité du perchlorure de phosphore décroît de 4,99 à 3,656 entre 190°C et 327°C²¹⁸. Comme les espèces minérales ont souvent des températures d'ébullition beaucoup plus élevées que les substances organiques, il faut développer une technique de haute température pour donner une perspective à la proposition de CAHOURS, ce que permettent les

209. C'est l'actuel lycée Condorcet à Paris.

210. Il sera nommé maître de conférences en 1868 à l'ENS, puis professeur à la Sorbonne en 1874 jusqu'en 1900. En 1881, il remplace DEVILLE sur la première chaire de chimie inorganique de la Sorbonne. Pour des biographies de TROOST, voir : [FOURNIER 2012] et [WISNIAK 2014a].

211. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1857.

212. *Ibid.*, p. 822.

213. Voir aussi dans le glossaire des notions l'entrée [loi des volumes de GAY-LUSSAC](#) *.

214. Voir dans le glossaire : [loi d'AVOGADRO](#) * et [molécule élémentaire](#) *. Les densités du phosphore, de l'arsenic, du mercure et du soufre sont plus élevées que ne le laissent prévoir des analogies chimiques entre l'ammoniac et l'hydrogène phosphoré par exemple. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 160-162] ou, à la source, les explications de DUMAS dans ses *Leçons de philosophie chimique* [DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 289-290].

215. Pour quelques informations sur CAHOURS, voir la page 47.

216. Il s'agit des acides acétique, butyrique, valérique.

217. Il en est de même pour d'autres acides issus d'alcools [CAHOURS 1845b].

218. CAHOURS 1845a.

ressources du laboratoire de l'ENS.

Face à la difficulté de mesurer des températures au delà de 500°C²¹⁹, des bains bouillants placés dans une bouteille à mercure coupée en partie supérieure et munie d'un couvercle permettent une thermostatisation du ballon contenant la substance à essayer. Les corps portés à ébullition sont le mercure (350°C), le soufre (440°C), le cadmium (température estimée à 860°C) ou le zinc (température estimée à 1040°C), avec, on l'imagine, des conditions de sécurité très précaires. Des *thermomètres à air**, la mesure du poids d'air ou mieux, d'iode, contenu dans les ballons permettent de vérifier la fixité et la valeur des températures d'ébullition²²⁰. Pour le chauffage, un appareil propre à chaque type de bain est construit. Le mercure est chauffé par une lampe à gaz, le soufre dans les charbons d'un fourneau ordinaire (voir la reproduction d'un schéma donné par DEVILLE et TROOST en figure III.15), le cadmium dans un fourneau plus spacieux et le zinc, dans un fourneau plus grand encore²²¹. Un tube incliné recueille les vapeurs condensées. Les contenants posent aussi des problèmes. Pour le mercure et le soufre, un ballon en verre convient tandis que pour les températures plus élevées, il faut utiliser de la porcelaine de Bayeux fournie par l'industriel GOSSE qui, d'ailleurs, tire de manière décisive DEVILLE et TROOST d'un problème technique de ramollissement du verre²²². Ce dispositif est ainsi une prouesse technique permettant d'atteindre de très hautes températures et finit par être connu et soumis à critique par d'autres savants travaillant sur leur mesure comme Edmond BECQUEREL (1820–1891) par exemple²²³.

219. Les *thermomètres à air** de cette époque ne peuvent être portés qu'à un maximum de 500°C [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 260-261].

220. [*ibid.*, p. 261-264]. D'après cette source, les thermomètres à air utilisés sont très sensibles mais non gradués [*ibid.*, p. 261-262]. Ils permettent de s'assurer de la fixité de la température des bains de mercure et de soufre. Les bains de cadmium et de zinc sont introduits après 1857, car on ne les trouve pas dans la première publication [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1857]. DEVILLE et TROOST utilisent l'iode car son coefficient de dilatation est, aux hautes températures, « égal à celui de l'air » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 264]. On trouve des déterminations de ce type dans le cahier de laboratoire de 1858-1859 [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier n°6, 1858-1859, manuscrit 12, expériences 285 à 288].

221. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 268-269]. Voir l'entrée *appareil de mesure de densité de DUMAS ** dans le glossaire des instruments pour le principe de la méthode de mesure de densité de Dumas et la page 97 pour le calcul.

222. Cette collaboration est signalée dans la publication : [*ibid.*, p. 267]. La manufacture de porcelaine de Bayeux, dont le nouveau propriétaire depuis 1849, M. GOSSE, conçoit du matériel de chimie [En ligne : *La période Gosse 1849-1878 p. d.*, consulté en décembre 2014].

223. BECQUEREL 1863.

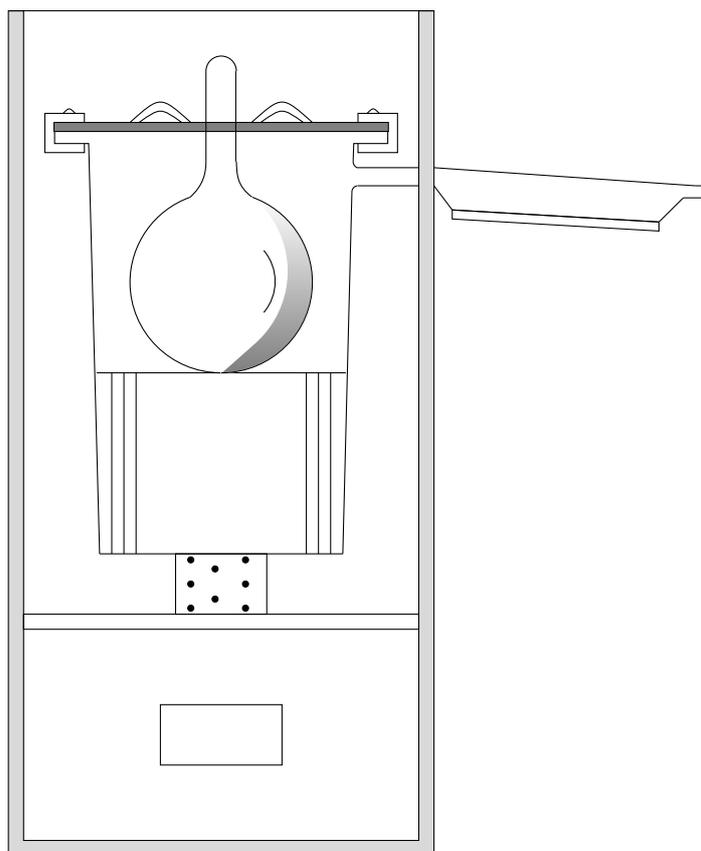


FIGURE III.15 – Appareil de mesure de densité de vapeur à très haute température (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 268])

III.1.4 Une *technicité* et des objets minéro-métallurgiques au laboratoire de chimie

III.1.4.1 Technicité minéro-métallurgique et questionnement chimique

L'échange de techniques entre manufacture et laboratoire décrit à propos de l'aluminium (voir la page 61) ou du platine (voir la page 67) agit non seulement sur les possibilités matérielles du laboratoire mais aussi sur les réflexions de nature chimique car ces dernières nécessitent de disposer d'une *technicité*. J'emploie ce terme dans un sens proche de celui donné par Anne-Françoise GARÇON dans le cadre de l'histoire des techniques, « cet environnement d'idées, d'imaginaire et de mots, dans lequel les gestes, les procédés et les objets sont naturellement enchâssés »²²⁴. Tout en sachant ce qui pose problème sur le plan chimique, il faut être habile et trouver comment déverrouiller, par une réalisation technique efficace qui coupera court à toute contradiction, une question bloquée. Il faut savoir se servir d'un ensemble d'objets pour atteindre des buts propres à la chimie, sans être nécessairement un expert des théories permettant de concevoir ces objets (quand il y en a).

Pour expliquer l'intérêt que je donne à cette notion, il est nécessaire maintenant de décrire succinctement les quatre appareils mis au point par DEVILLE en 1857 pour l'étude de la dissociation et inspirés de techniques métallurgiques et minéralogiques. Trois d'entre eux sont donnés sous forme de petites icônes sur les diagrammes de la figure III.17. Ils seront schématisés en plus grande taille et commentés en détail ultérieurement (voir la page 102). Parmi ces quatre expériences, l'une a recours à un appareil produisant du potassium par la technique de distillation réductive et les deux autres, concernant la litharge (un minerai d'oxyde de plomb) et l'oxyde de zinc, utilisent le transport de substances par circulation de gaz. La quatrième expérience sur la dissociation de l'eau par le platine (non représentée) est aussi un dispositif ouvert où circule de la vapeur d'eau. DEVILLE s'appuie donc sur une technicité minéro-métallurgique de haute température pour passer à des questions de mécanique chimique, avec en premier lieu l'ensemble des *distillations réductives*. Celles-ci correspondent à une famille de procédés de préparation de métaux volatilisables au moment de leur réduction en raison de leur faible température d'ébullition. Le métal peut ensuite être condensé dans une zone froide. DEVILLE utilise largement cette technique en essor dans la première moitié du XIX^e siècle pour mettre au point l'étape de préparation du sodium précédant celle de l'aluminium. D'ailleurs, l'un des mémoires sur ce sujet s'intitule « Mémoire sur la fabrication de sodium et de l'aluminium », preuve que les deux métaux comptent autant l'un que l'autre²²⁵. L'exemple principal de ce type de métallurgie est le zinc, étudié depuis le XVIII^e siècle en raison de l'attrait pour le laiton, alliage de cuivre et de zinc. Dans les procédés dominants, anglais, silésien et belge, l'oxyde de zinc obtenu par calcination de différentes sortes de minerais est réduit, puis le métal est volatilisé et récupéré dans des condenseurs plus froids²²⁶. Le procédé belge comporte des creusets placés dans un four et munis d'une allonge située à l'extérieur permettant de recueillir le zinc par condensation des vapeurs (voir la figure III.16)²²⁷. Au début du XIX^e siècle, ce procédé est

224. GARÇON 2012, p. 12-14.

225. Voir [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 421-437].

226. Voir le traité de Dumas [DUMAS 1828, sqq. 65, Tome 4].

227. Un schéma et la description complète sont disponibles dans un mémoire des Annales des Mines de 1844 [PIOT et MURAILHE 1844, p. sqq. 183].

considéré comme l'un des plus performants avec celui utilisé en Silésie²²⁸. La forte présence de zinc sous forme de *blende** et de *calamine** dans le sous-sol wallon, particulièrement près de Moresnet dans le gisement de la Vieille Montagne, explique le succès du procédé belge. RIVOT travaille un temps pour les Mines et fonderies de zinc de la Vieille Montagne, c'est pourquoi il aide DEVILLE sur le sodium, ce qui montre une nouvelle fois ces échanges permanents entre laboratoire et usine²²⁹.

Sur la base de ce principe, THENARD et GAY-LUSSAC donnent au début du XIX^e siècle un procédé de préparation du potassium par réduction de la potasse par le fer schématisé en figure III.16²³⁰. Le sel de potassium est fondu dans la partie inclinée située à droite du four et vient au contact du fer dans un « canon de fusil » à deux courbures. Il en résulte des vapeurs de potassium et de l'hydrogène ainsi que de l'oxyde de fer qui reste dans la portion DE. Le potassium est condensé dans la pièce H (voir figure III.16)²³¹. Une autre technique pour la préparation du potassium, le procédé BRUNNER²³² consiste aussi à distiller le potassium après réduction du carbonate de potassium par du charbon à haute température²³³. Il est perfectionné par les chimistes belges François DONNY (1822–1896) et Joseph MARESKA (1803–1858) dans les années 1850²³⁴. Leur appareil comporte une pièce spéciale, plate et formée de deux parties formant un creux dans lequel le potassium vient se condenser, technique reprise par DEVILLE pour mettre au point l'étape de fabrication du sodium en « bouteille de mercure » (voir la figure III.16)²³⁵. Il est donc évident que ce dernier reproduit et adapte un ensemble plus vaste de techniques et de savoir-faire métallurgiques²³⁶.

La figure III.16 récapitulant les liens entre ces procédés suggère ensuite de les placer sur un graphique en ajoutant l'appareil de dissociation de potasse et en faisant bifurquer la ligne obtenue à partir du moment où le montage change d'usage et devient un appareil de réflexion sur la dissociation. La représentation rappelle alors les *lignées* définies en génétique technique (voir la figure III.17). Dans ce cadre, les objets ayant une même fonction d'usage constituent une *famille* et le sous-ensemble d'une famille ayant le même principe est une *lignée*²³⁷. Des objets ayant le même principe mais des fonctions d'usage différentes sont liés quant à eux par une

228. Tous deux supplantent le premier procédé britannique mis au point par William CHAMPION (1709–1789) dans les années 1730-1740.

229. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 431]. Quelques explications sur cette activité de RIVOT sont données en page 60. Sur ces mines, voir : [GARÇON 1998, p. sqq. 90] et [En ligne : *L'histoire méconnue de l'industrie belge du zinc p. d.*, consulté en mars 2015]. Le chimiste Jean-Jacques DONNY (1759–1819) en obtient la concession en 1805 et brevete son four en 1810 à Paris. Il installe en 1809 une fonderie dans un faubourg de Liège. Cette région est alors dépendante de l'État français et DONNY ne parvient pas à maintenir à flot son activité, reprise par un négociant parisien, d'origine bruxelloise, François-Dominique MOSSELMAN (1754–1840) qui crée les Mines et fonderies de zinc de la Vieille Montagne.

230. La potasse désigne l'hydroxyde de potassium (KOH en écriture moderne), encore appelé à cette époque *hydrate de potasse**.

231. DUMAS 1828, p. 442, Tome 2.

232. BRUNNER est pharmacien à Berne [*ibid.*, p. 446, Tome 2].

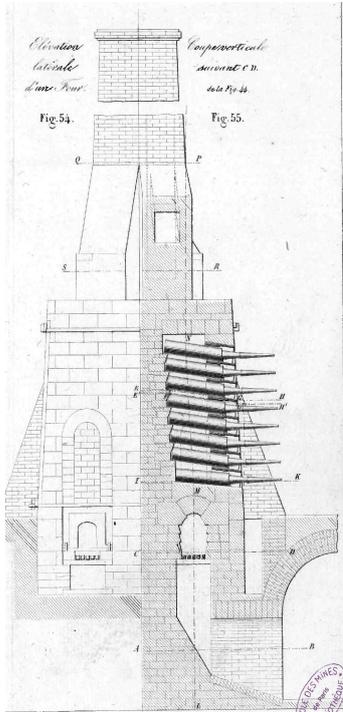
233. DUMAS parle de « chaleur blanche » [*ibid.*, p. 446, Tome 2]. L'illustration donnée en figure III.16 provient d'un manuel d'enseignement secondaire de 1869 [LANGLEBERT 1869, p. 247].

234. Il n'y a, *a priori*, pas de lien entre François DONNY et Jean-Jacques DONNY. Sur F. DONNY : [DELACRE 1900]. Sur le perfectionnement du procédé d'extraction du potassium, voir : [MARESKA et DONNY 1852].

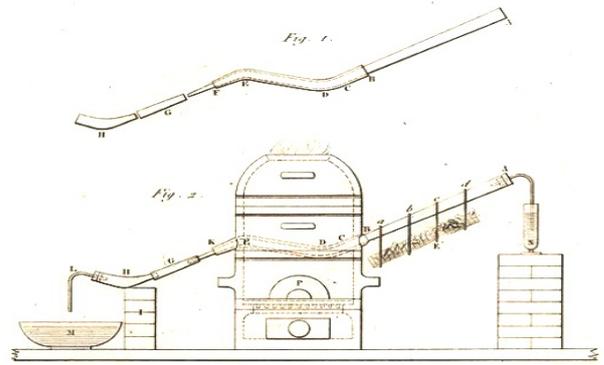
235. C'est pourquoi il cite dans son article tous les chimistes précédents [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 421, 427].

236. On peut aussi remarquer que DUMAS signale que les procédés de BRUNNER et DONNY et MARESKA peuvent aussi donner du sodium [DUMAS 1828, p. 445, 448, Tome 2].

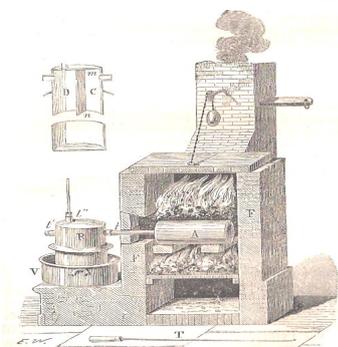
237. DEFORGE 1985, p. 96-97.



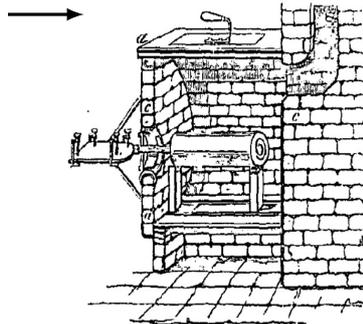
Procédé belge de préparation du zinc [PIOT et MURAILHE 1844]



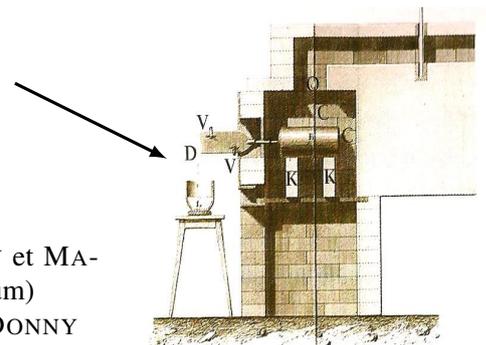
Procédé de laboratoire de préparation du potassium de THENARD et GAY-LUSSAC [DUMAS 1828, p. 442, Tome 2]



Procédé BRUNNER (potassium) [LANGLEBERT 1869, p. 247]



Procédé DONNY et MARESKA (potassium) [MARESKA et DONNY 1852]



Procédé DEVILLE (sodium) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 426-434]

FIGURE III.16 – Procédés de distillation réductive

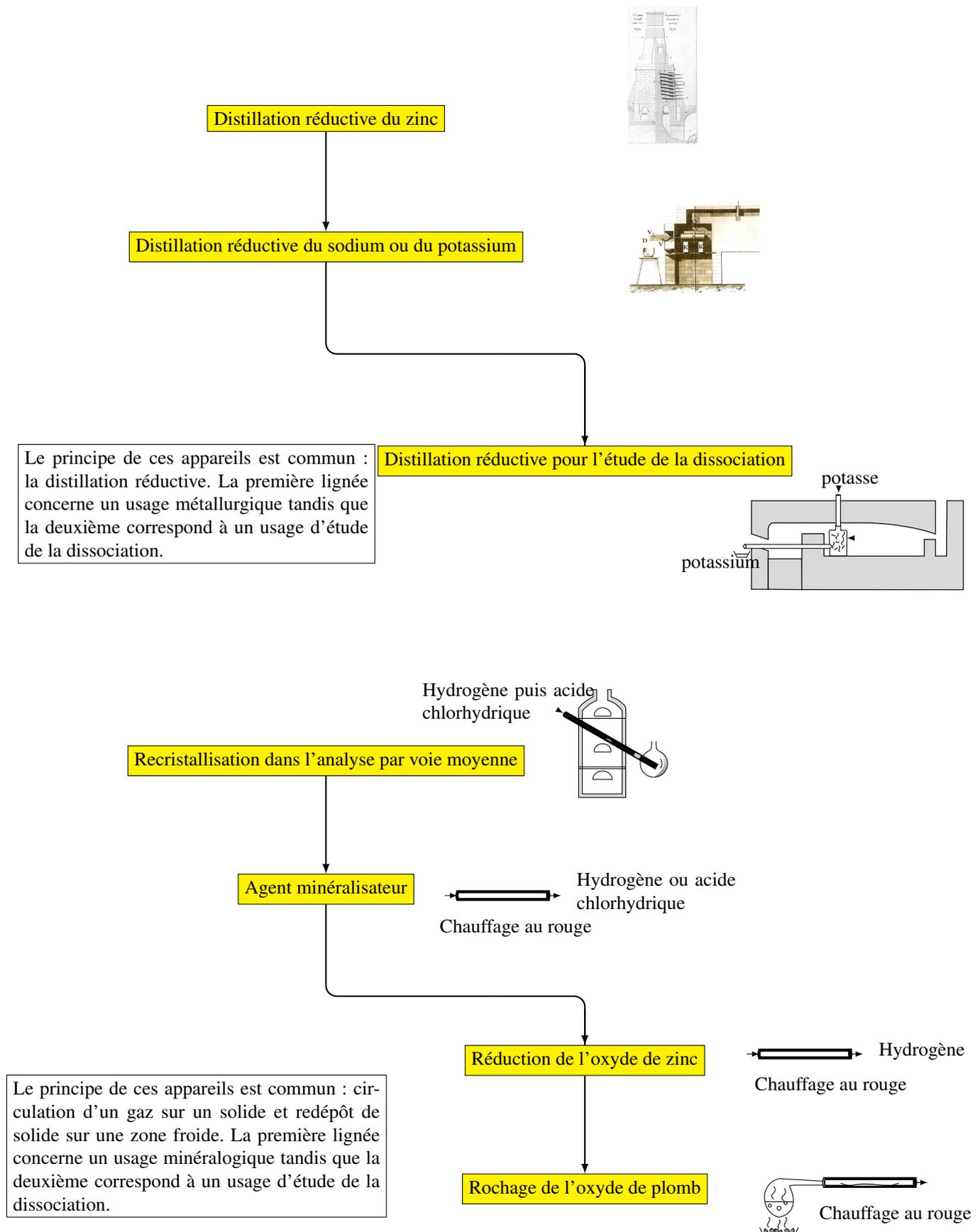


FIGURE III.17 – Représentation d'appareils sous forme de lignes. En partie supérieure : distillation réductive ; en partie inférieure : tubes chauffés et refroidis

simple analogie de principe mais appartiennent à des lignées différentes²³⁸. Si on utilise pour les appareils de laboratoire les termes d'usage et de principe comme je les ai définis en introduction et que l'on considère que le passage d'un appareil de production à celui d'un appareil d'étude de la dissociation marque un changement d'usage, il y a donc naissance d'une lignée nouvelle²³⁹. Cette situation s'apparente à une « dichotomisation » en génétique technique, c'est-à-dire une lignée se séparant en deux branches d'objets qui n'ont plus la même fonction d'usage²⁴⁰. On obtient la même représentation avec les appareils concernant la litharge et l'oxyde de zinc utilisés pour montrer la dissociation, avec cette fois une dichotomisation à partir d'appareil de circulation de gaz venant cette fois de l'analyse et de la synthèse minéralogiques (voir la figure III.17).

Pour la question des faits scientifiques, la représentation graphique de dichotomisation permet de détecter l'importation au laboratoire de techniques manufacturières que l'analyse historique et épistémologique peut ensuite interroger. En l'occurrence, DEVILLE et DEBRAY sont allés chercher auprès de manufacturiers des moyens matériels et humains certes, mais surtout un type de technique qui va orienter leurs réflexions chimiques. Il est possible d'envisager deux raisons profondes au recyclage de ces techniques dans l'étude ultérieure de la dissociation. D'une part, il est plus commode et plus rapide d'utiliser des savoir-faire bien maîtrisés pour concevoir des expériences destinées à démontrer quelque chose. Par exemple, l'expérience de dissociation de l'oxyde de plomb (ou litharge) est empruntée à un ingénieur civil des Mines, Félix LEBLANC (1813–1886), en réponse à des expériences sur le rochage de l'argent de Victor RÉGNAULT (1810–1878). Il est fort probable que ces observations de LEBLANC sur l'oxyde de plomb proviennent de son passage aux mines de plomb argentifère de Poullaouen et Huelgoat en Bretagne, en 1845²⁴¹, ce qui relie cette expérience à la métallurgie²⁴². D'autre part, ces situations manufacturières de haute température appellent une explication et réciproquement, les gestes contribuent à définir les phénomènes. Anne-François GARÇON montre dans *L'imaginaire et la pensée technique* que la reconnaissance du zinc comme métal n'est pas allée de soi, car il n'a pas les mêmes propriétés que les métaux usuels²⁴³. Le geste métallurgique permettant de travailler le métal fait donc partie de la définition de ce dernier. De plus, le procédé particulier de fabrication du zinc, la « distillation réductive » stimule à partir de la fin du XVIII^e siècle, selon A.-F. GARÇON, les interrogations sur les métaux et la conceptualisation des alliages²⁴⁴. L'émergence du zinc comme « nouveau métal » et le modèle de son procédé de fabrication en font donc un thème d'interrogation pour des chimistes de la première moitié du XIX^e siècle.

238. Pour ces définitions, voir : [DEFORGE 1985, p. 101].

239. Y. DEFORGE explique que ces termes sont complexes à définir en histoire des techniques. La *fonction d'usage* correspond à ce « à quoi sert l'objet » du point de vue du consommateur et le *principe*, à une « essence technologique qui se manifeste par des solutions technologiques et des formes » [ibid., p. 96, 101]. Ce terme « d'essence technologique » est dû à l'impossibilité de donner le « principal phénomène physico-chimique mis en jeu » dans le cas d'objets complexes. C'est effectivement sur la base de cette réflexion que j'ai été amené à définir plusieurs critères pour donner le principe et l'usage d'un appareil de laboratoire, qui n'ont quant à eux rien à voir avec un système de consommation. Voir, dans l'introduction générale la page 31.

240. Ibid., p. 125.

241. Cependant l'origine exacte n'est pas identifiée.

242. Je développe l'articulation logique que DEVILLE établit entre ces deux expériences en page 103.

243. C'est-à-dire à la fin du XVIII^e siècle, l'or, l'argent, le cuivre, le fer, l'étain et le plomb. Voir : [GARÇON 2012, p. 55].

244. Voir : [ibid., p. 62-63].

L'importation du four à réverbère au laboratoire de chimie et le rôle de la chaleur De même, le *four à réverbère** est exemplaire de la manière dont des appareils industriels ont pu inspiré les chimistes. En faisant l'histoire de cette innovation technique, Anne-Françoise GARÇON montre que ce type de four « couché », c'est-à-dire de morphologie horizontale, inventé en Angleterre à la fin du XVII^e siècle n'est pas seulement une nouveauté sur le plan de la disposition mais surtout sur celui du principe, car combustible et matière à fondre y sont séparés. La chaleur est réverbérée sur la voûte du four et transmise indirectement à la matière en fusion, ce qui représente une curiosité théorique pour cette époque. De cette innovation est né l'art du puddlage avec le travail du brassage du minerai de plomb accompagné d'une terminologie basée sur les couleurs pour décrire l'état de la masse en fusion : rouge-cerise, rouge-brun²⁴⁵. Dans les laboratoires de chimie, des expressions comme « chauffage au rouge » sont courantes. Pour Anne-Françoise GARÇON, et l'idée apparaît intéressante dans le cas des réflexions à venir de DEVILLE sur le rôle de la température dans les réactions chimiques, le fait d'avoir séparé combustible et matière à chauffer renouvelle le questionnement sur l'action du « feu » dans la transformation chimique à la fois chez les métallurgistes et chez les chimistes. Le four à réverbère établit donc un « pont conceptuel [...] entre science et technique métallurgique »²⁴⁶. Effectivement, en *docimasiae** de petits fours à réverbère de laboratoire verticaux sont utilisés. On en trouve illustrés dans le traité de RIVOT²⁴⁷ et DEVILLE y a recours également²⁴⁸. Le laboratoire de l'*ENS** comporte aussi un four couché d'environ un mètre cinquante de long servant à produire l'oxygène par chauffage de bioxyde de manganèse²⁴⁹.

De manière analogue, le principe des chalumeaux pose des questions chimiques et les systèmes de chauffage à base de corps en ébullition offrent une technicité adéquate pour les questions concernant les densités anormales et la loi d'AVOGADRO.

III.1.4.2 Des appareils pour manipuler des objets techno-scientifiques

Si cet appareillage spécifique de voie sèche a une dimension technique et scientifique, c'est qu'il permet de manipuler des *objets techno-scientifiques* communs à des chimistes universitaires et manufacturiers. Ce terme désignera par la suite un objet d'étude dont la matérialité s'impose aux sens et qui présente une utilité sociale ou industrielle ainsi qu'un intérêt pour une ou des science(s). Ces objets peuvent être qualifiés de techno-scientifiques dans la mesure où ils concernent la production industrielle mais imposent également de formuler des faits devenant progressivement le but de recherches scientifiques. Dans l'introduction de l'ouvrage *Biographies of Scientific Objects* consacré à une réflexion sur le devenir des objets scientifiques, Lorraine DASTON commence par donner une définition d'un objet comme quelque chose qui frappe nos sens²⁵⁰ puis distingue objet quotidien et objet scientifique à propos duquel peuvent se poser des questions philosophiques relevant de l'ontologie. En commentant le contenu de son ouvrage, elle indique que l'intérêt de faire la biographie d'un objet scientifique est de rechercher comment « un ensemble de phénomènes jusqu'alors inconnus, ignorés ou dispersés est transformé en objet scientifique pouvant être observé et manipulé, susceptible de ramifications théoriques

245. *Ibid.*, p. 138-141.

246. *Ibid.*, p. 142-143.

247. RIVOT 1886, p. planche I, tome 1.

248. Voir l'analyse par voie moyenne en page 54.

249. Voir [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 425] et la planche de [*ibid.*], figure 1.

250. DASTON 2000, p. 2.

et de découvertes empiriques et qui correspond, au moins pour un temps, à une entité ontologique »²⁵¹. Cette idée de biographie d'un objet scientifique est intéressante pour exprimer le fait que l'objet d'étude du savant n'est pas donné, mais émerge au centre d'un réseau d'interrogations et de phénomènes qui se précisent progressivement. C'est également l'idée développée par Ursula KLEIN et Wolfgang LEFÈVRE en conclusion de *Materials in Eighteenth-Century Science : A Historical Ontology* indiquant que d'une part la matérialité des objets de recherche doit être prise en compte, en particulier dans le cas de la chimie, et que d'autre part, ces objets ne sont pas donnés mais façonnés au cours de recherches à cheval entre science et technique dans le cas de la chimie des corps extraits des plantes²⁵². D'après l'analyse qui précède, je pense que dans la chronologie de l'évolution des objets scientifiques des chimistes étudiés ici figure une étape essentielle qui est celle du travail sur l'objet techno-scientifique.

L'idée que je vais développer par la suite est qu'à la source de ces expériences de mécanique chimique se trouve(nt) donc un (ou plusieurs) objet(s) techno-scientifique(s) pour lesquels sont formulés des faits qui à leur tour désignent progressivement un objet d'étude scientifique. D'ailleurs, je pense que, plus généralement, l'objet scientifique en tant qu'*objet d'étude* peut souvent mettre du temps à devenir une entité ontologique - citons le cas de l'atome au XIX^e siècle - et que par ailleurs, cet objet d'étude ne se détache pas complètement de l'objet techno-scientifique dont il est issu dans la mesure où la transmission des connaissances à son propos implique en permanence de le remettre en contexte par des exemples techno-scientifiques. Dans le cas de ces travaux de voie sèche qui conduiront au concept de dissociation chimique, les principaux objets techno-scientifiques sont :

- Le métal en tant que matériau à produire.
- Le minéral en tant que matière première.
- Dans une moindre mesure, le minéral en tant qu'objet naturel dont il faut expliquer la genèse.
- La flamme, et plus généralement tout dispositif permettant d'atteindre de hautes températures.

Ces objets ont un intérêt social et industriel partagé par des professeurs et des manufacturiers. Progressivement, la nécessité de comprendre les phénomènes les concernant conduit à des mises en ordre et des questionnements scientifiques qui visent à établir des faits. Ainsi, la classification des métaux de THENARD (voir la page 58) est une démarche chimique qui incorpore progressivement le métal dans le cadre conceptuel de l'élément chimique mais qui part de l'objet des métallurgistes. De cette manière, on peut aussi expliquer le terme *minéralurgie*, propre aux enseignements des écoles des Mines²⁵³. La définition de Jean-Henri HASSENFRAZ (1755–1827), l'un des premiers professeurs à l'EMP*, « art d'obtenir les substances utiles contenues dans les minéraux ou produites par eux, en employant l'action des affinités »²⁵⁴, montre l'intérêt pour le minéral en tant que matière première, replacé dans le cadre de l'*affinité élective**, question chimique. Ainsi, Virginie FONTENEAU montre que dans les enseignements à l'EMP*, *docimasie** et *minéralurgie** sont pensées comme de la chimie minérale et pas seulement comme une chimie appliquée à la mine et la métallurgie²⁵⁵.

251. Traduction libre [DASTON 2000, p. 5].

252. Voir la page 21 et [KLEIN et LEFÈVRE 2007, p. 295].

253. FONTENEAU 2016, p. 357.

254. Cité dans : [ibid., p. 357].

255. Ibid., p. 358.

Gestes, habitudes à travailler les métaux et les minéraux à haute température, coup d'œil percevant les nuances de température dans les couleurs de flamme, aptitude à reconnaître des sels fondus et vitrifiés ou bien des métaux déposés sur les parois internes des tubes, réalisation de montages ouverts préparent donc les observations et permettent de saisir les objets d'étude.

III.1.5 Un laboratoire de hautes températures au centre de réseaux technologiques

III.1.5.1 Le laboratoire de la « chaleur bleue »

Au cours des années 1850, le laboratoire de l'ENS* devient donc spécialisé dans la voie sèche et les hautes températures par la mise en place d'un équipement minéro-métallurgique permis par des collaborations extérieures incluant des industriels, des professeurs et des fabricants d'instruments. On y trouve bien-sûr également des opérations et des études par voie humide, par exemple pour l'analyse ou la séparation de la mine du platine²⁵⁶, mais dans ce cas, ce sont principalement des emprunts à BERZELIUS, ou aux chimistes CLAUS, FRITZCHE et Edmond FRÉMY. Ce que veulent faire DEVILLE et DEBRAY dans leurs travaux sur la mine du platine, c'est « changer complètement de méthode » pour obtenir « quelques faits nouveaux »²⁵⁷. Ils entendent par là ne pas se contenter de découvrir un élément et ses combinaisons possibles mais aussi « sa forme et les modifications qu'il [peut] recevoir des agents physiques »²⁵⁸. Et ce changement de méthode correspond à une utilisation de techniques de voie sèche inspirées de la métallurgie et du traitement des minerais afin de soumettre les éléments à l'action de la chaleur. Aux systèmes principaux décrits précédemment se rajoutent alors une multitude de petites inventions ou d'imports techniques comme l'usage de charbon de cornues à gaz* pour minimiser les problèmes d'encrasement de grilles ou, pour améliorer le tirage des fourneaux, l'installation d'une cheminée avec un ventilateur actionné par une machine à vapeur²⁵⁹. Des mouffes*, éléments classiques de métallurgie permettant de protéger la matière du contact de la flamme, sont également utilisés²⁶⁰. Pour améliorer la lampe-forge décrite en page 54, la soufflerie est remplacée par une trompe à vide et le combustible liquide par un mélange d'air et de gaz d'éclairage²⁶¹. C'est pourquoi, dès 1855, DEVILLE affirme que son laboratoire est devenu une référence dans le domaine des très hautes températures, celui de la « chaleur bleue » selon ses termes²⁶². Cet affichage apparaît également dans les publications de DEBRAY sur les métaux du platine et leur traitement par voie sèche²⁶³, sur les températures élevées et la fusion du

256. Opérations sur lesquelles HAUTEFEUILLE a été mobilisé. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859] à partir de la page 439. On y trouve des informations sur la composition habituelle du minerai qui contient du sable, de l'osmium d'iridium, des alliages platine-iridium-rhodium-palladium, du cuivre, du fer, de l'or et de l'argent.

257. *Ibid.*, p. 392.

258. *Ibid.*, p. 391.

259. GERNEZ 1894, p. 19.

260. Voir par exemple : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1859, p. 458].

261. GERNEZ 1894, p. 19.

262. Il est usuel à cette époque en chimie de donner des repères de température par la couleur car aucun moyen de mesure pyrométrique n'existe encore. On rencontre donc fréquemment dans des publications de cette époque des expressions empruntées à la métallurgie du type : « il faut chauffer au rouge » (voir la page 81) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 183].

263. DEBRAY 1857b.

platine²⁶⁴ et sur un procédé de préparation d'oxydes cristallisés par calcination dans un creuset de platine²⁶⁵. Ce savoir-faire permet également au laboratoire d'être présent sur la question de la spectroscopie, enjeu fort du moment. Grâce à l'utilisation de blocs de chaux fortement réverbérants et d'un chalumeau oxyhydrique, c'est-à-dire finalement, les techniques concernant le platine, DEBRAY développe en 1859 une lampe de spectroscopie, la **lampe DRUMMOND** *²⁶⁶.

Dans ces échanges, le rôle clé des fabricants d'instruments, seconds couteaux de la science, doit être souligné²⁶⁷. On en trouve un indice dans le volumineux mémoire de 1861 sur la métallurgie du platine faisant suite aux études pour le gouvernement russe (voir la page 71). Une trompe à eau conçue par le fabricant WIESNEGG-fils permet d'optimiser l'utilisation du chalumeau oxyhydrique. DEVILLE rend alors hommage à WIESNEGG-père dans une note de bas de page en le décrivant comme un « honnête et intelligent constructeur qui a été si longtemps utile à presque tous les chimistes et physiciens de Paris, et dont le désintéressement n'a reçu d'autre récompense pendant sa vie que l'estime et la reconnaissance de tous ceux qui ont profité de son habileté et de sa grande expérience »²⁶⁸.

DEVILLE et DEBRAY ont finalement la volonté de devenir des maîtres de la voie sèche, en assurent une publicité efficace et entraînent l'ensemble du laboratoire sur cette voie. Les nouvelles recrues, TROOST et HAUTEFEUILLE, sont ainsi progressivement immergées dans ces recherches tandis que les métallurgistes CARON, MATTHEY ou le corps des Mines de Russie sollicitent des collaborations avec DEVILLE. L'histoire du matériel conduit donc à une dimension sociale de ces travaux que cette section va développer afin de faire ressortir un collectif plus large dont les centres d'intérêt concernent la minéro-métallurgie de haute température.

III.1.5.2 Réseaux de collaborations et de cocitations

L'ensemble des collaborations de DEVILLE et DEBRAY peut être représenté sous forme d'un *réseau égocentré des collaborations matérielles* que je compléterai par un réseau de *cocitations* simplifié. L'intérêt de cette deuxième représentation est de faire apparaître des constantes dans leurs citations afin de visualiser l'environnement scientifique auquel ils se rattachent²⁶⁹. Le réseau des collaborations (voir la figure III.18) établit entre plusieurs individus des liens définis par la conception en commun d'un appareil, l'utilisation partagée d'appareils pour des études, un échange épistolaire à propos d'expériences ou alors une collaboration technique du type universitaire/fabricant d'instrument. Ici, il est « égocentré » autour de DEVILLE et DEBRAY. Le réseau des cocitations (voir la figure III.19) définit une relation entre deux auteurs cités dans les publications liées à mon étude. Il s'agit de celles écrites par DEVILLE comme auteur principal avec TROOST, CARON ou FOUQUÉ comme coauteur. Une publication de DEBRAY

264. DEBRAY 1861b.

265. DEBRAY 1861a.

266. Louis GRANDEAU (1834–1911) s'en servira dans sa thèse [BARDEZ 2008a, p. 132].

267. Les fabricants WIESNEGG (voir la page 55), GOSSE (voir la page 74) ou des emprunts à l'inventeur de dispositifs de soudure DESBASSAYNS (voir la page 55) ont été identifiés.

268. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1861, p. 17]. Sur la maison WIESNEGG, voir la page 55.

269. Sur le plan méthodologique, quelques précisions sont nécessaires. Les analyses de réseaux sont utilisées en sociologie et en histoire. À ce sujet, voir : [LEMERCIER et ZALC 2008, p. 81-102]. Il ne s'agit pas ici de faire une analyse structurale d'un *réseau complet*, qui représenterait la totalité des individus en interaction à une époque donnée. Dans ce cas, le nombre de nœuds du réseau est considérable, la représentation graphique devient limitée, parce que trop dense, et ce sont les traitements statistiques qui comptent. Il s'agit ici de représenter graphiquement des données *égocentrées*, c'est-à-dire ce qui relie un ensemble d'individus avec un seul ou un petit nombre d'entre eux [ibid., p. 85-88].

sur l'oxydation du fer est également prise en compte. Le lien consiste à repérer deux individus *A* et *B* cités en même temps. On peut ainsi, en suivant une proposition d'Yves GINGRAS, avoir une idée de la manière dont se structure un champ de recherche, à savoir ici, le domaine nouveau de la mécanique par voie sèche en relation avec des problèmes minéralogiques et métallurgiques²⁷⁰. Ici cependant, le réseau complet est difficile à lire en raison de liens ne correspondant qu'à une seule cocitation, qui ne sont par ailleurs toujours significatifs. Je n'ai donc conservé que les liens correspondant à une fréquence de cocitation supérieure à l'unité. Les autres individus cités apparaissent sous forme de nœuds isolés, ce qui permet d'avoir leur liste en complément des cocitations les plus fréquentes.

270. Dans une étude de la correspondance de savants du XVII^e siècle, Yves GINGRAS montre que ce type de relation suggère l'existence d'une connexion sociale ou intellectuelle entre les deux personnes cocitées [GINGRAS 2010]. L'intérêt est de donner une sorte de cartographie d'un champ intellectuel avec en plus la possibilité de cerner son évolution dans le temps grâce aux fonctionnalités « dynamiques » des logiciels de représentation de réseaux. En conclusion, Y. GINGRAS indique que les tendances révélées dans le cas particulier qu'il a choisi sont déjà connues par les historiens des sciences ce qui permet d'envisager l'application de ce réseau de cocitation à d'autres cas moins connus.

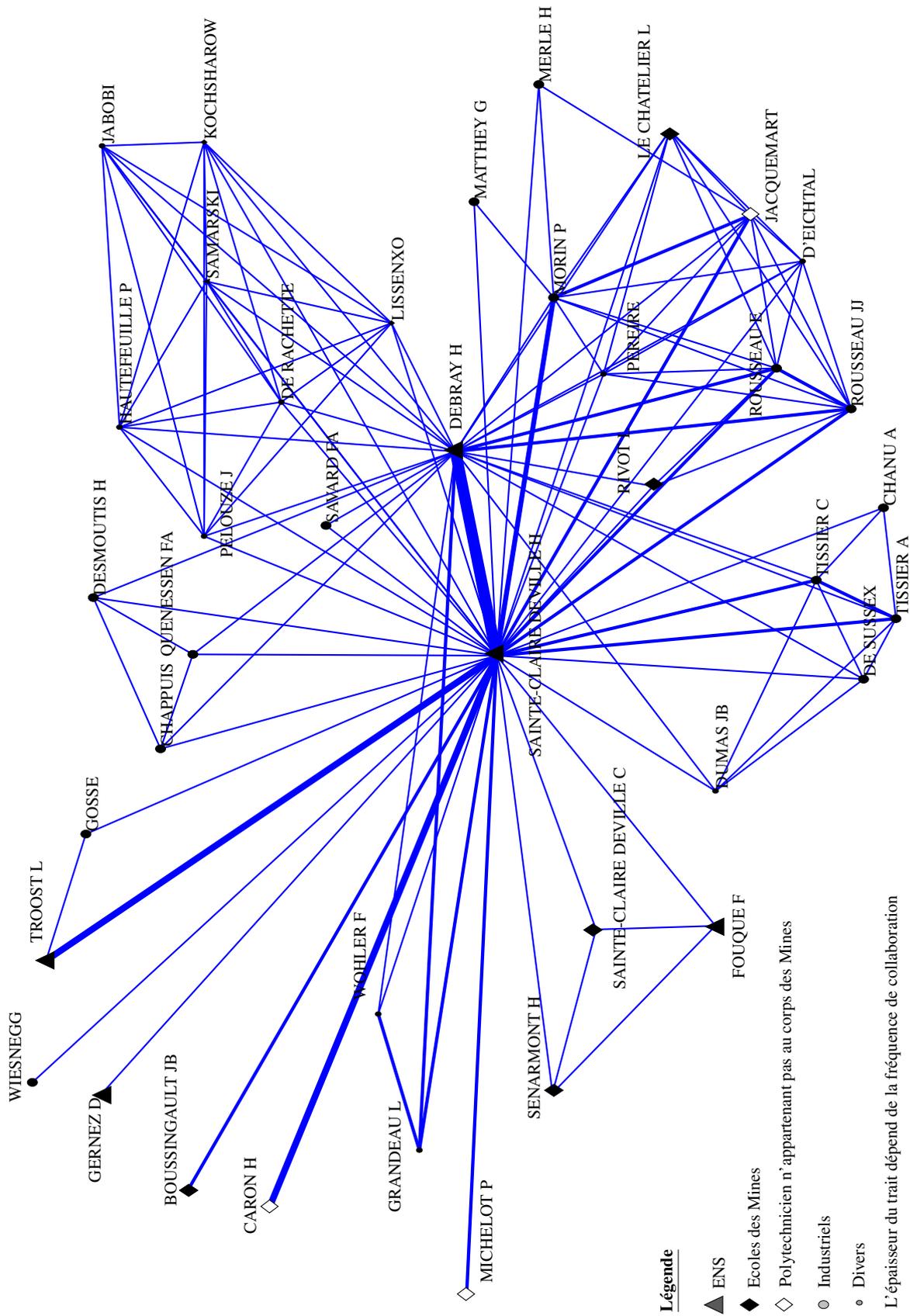


FIGURE III.18 – Réseau égo-centré des collaborations entre 1851 et 1861

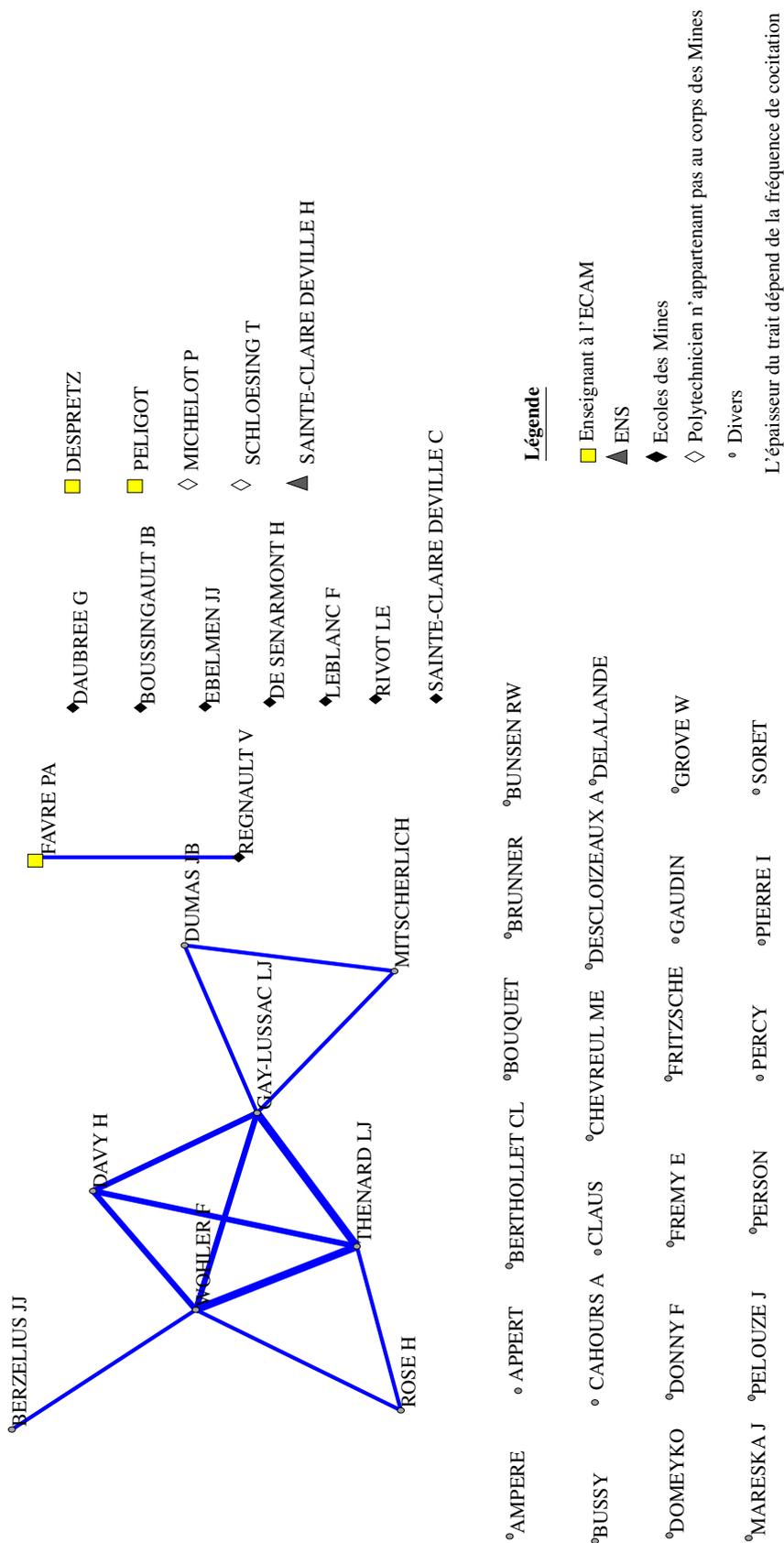


FIGURE III.19 – Liste des auteurs cités et réseau simplifié des cotations de 1850 à 1860 dans les travaux de DEVILLE et DEBRAY

Dans le réseau de collaborations, j'ai fait quelques choix pour faciliter l'analyse. L'épaisseur des traits traduit le nombre de collaborations relevées (voir la figure III.18) et montre que TROOST, DEBRAY et CARON, soit deux membres du laboratoire et un polytechnicien métallurgiste, sont les trois collaborateurs principaux de DEVILLE en complément de DEBRAY. J'ai distingué plusieurs catégories d'individus en complément des membres du laboratoire de l'ENS : ceux passés par les écoles des Mines, les polytechniciens non membres du corps des Mines et les industriels en y incluant les fabricants d'instruments. On repère alors premièrement dans ce réseau quelques partenaires occasionnels du laboratoire comme BOUSSINGAULT, MICHELOT, GERNEZ, WIESNEGG ou GOSSE, ces deux derniers illustrant les collaborations avec des fabricants d'instruments. Jean-Baptiste BOUSSINGAULT échange par courrier en 1859 avec DEVILLE pour des travaux sur les eaux²⁷¹. Plusieurs blocs de collaborations correspondent à des projets de recherche différents : sur l'aluminium, sur le platine (avec MORIN comme personnage-pivot grâce à sa société²⁷²), sur la minéralogie (avec Charles DEVILLE, DE SÉNARMONT et FOUQUÉ) et enfin, sur la spectroscopie avec GRANDEAU qui dans un courrier à DEVILLE parle de ses liens avec WÖHLER²⁷³. Les diplômés des Mines, quelques industriels ou métallurgistes, parfois passés par l'École Polytechnique ont finalement une grande fréquence d'apparition (5 et 14).

La légende du réseau de cocitations comporte les mêmes catégories d'individus avec, en plus des enseignants de l'ECAM*. Les publications de DEVILLE et DEBRAY citent régulièrement des minéralogistes, des professeurs des Mines et des professeurs de chimie étrangers ou français. En supprimant les liens de fréquence égale à un, ne restent en relation que les grands noms de chimistes comme Humphry DAVY (1778–1829), WÖHLER, BERZELIUS, THENARD ou GAY-LUSSAC qui sont donc des références pour DEVILLE et DEBRAY puisqu'ils sont régulièrement cocités. C'est à la fois un signe de volonté de se hisser à leur niveau mais aussi l'indication que ces chimistes de référence sont eux aussi présents dans le sujet de la minéro-métallurgie²⁷⁴. Eugène PÉLIGOT (1811–1890) et Pierre-Antoine FAVRE (1813–1880) liés à l'ECAM* montrent enfin la présence de chimistes d'autres écoles d'ingénieurs que celles des Mines²⁷⁵. DEVILLE et les membres de son laboratoire sont donc au cœur de réseaux de recherche associant universitaires et industriels sur des thèmes chimiques et minéro-métallurgiques. Professeurs des Mines, polytechniciens et quelques membres de l'ECAM* y occupent une bonne place.

III.1.5.3 Lien du laboratoire de l'ENS à l'industrie et aux écoles des Mines. Notion de collectif techno-scientifique

Le premier point remarquable est donc la présence de nombreux industriels dans ces réseaux comme l'anglais MATTHEY, les industriels anglais BELL, l'orfèvre SAVARD, plusieurs industriels parisiens, Henri MERLE et les fabricants d'instruments (WIESNEGG et GOSSE). En second lieu, le milieu des professeurs des écoles des Mines est prédominant avec les collaborations de RIVOT, Louis LE CHATELIER, DE SÉNARMONT, BOUSSINGAULT et les cita-

271. [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Courrier du 14 janvier 1856 - II. lettre 141].

272. Voir la page 65 pour ce chimiste.

273. [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Courrier du 3 août 1858- II. lettre 103].

274. Je renvoie au procédé pour l'aluminium de WÖHLER (voir la page 59), au procédé de préparation de potassium de THENARD et GAY-LUSSAC et aux préparations par électrolyse de DAVY (voir la page 118).

275. Sur FAVRE, voir [LEBLANC 1880] et la page 120.

tions nombreuses d'EBELMEN, DUROCHER ou RÉGNAULT. Quelques professeurs de l'EMP* se rendent aux réunions que DEVILLE organise au laboratoire le dimanche après-midi²⁷⁶. Parmi ses relations, on peut citer également son ancien collègue à Besançon, DELESSE, membre du Corps des Mines, rencontré à Besançon avant 1851, qui enseigne à L'ENS à partir des années 1850 et y utilise probablement des moyens d'analyse²⁷⁷. Il faut également rappeler que pour concevoir deux appareils destinés aux faits de dissociation en 1857, DEVILLE s'inspire de réalisations des ingénieurs des Mines Félix LEBLANC et RÉGNAULT qu'il cite très souvent et dont il est proche²⁷⁸. Dans des travaux des années 1830 de ce dernier, on retrouve des ressources matérielles similaires à celles de DEVILLE²⁷⁹ : fourneau à réverbère, tube en porcelaine vernissé²⁸⁰. LEBLANC, ancien élève externe de l'EMP* puis collaborateur de DUMAS, a aussi travaillé avec Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE sur la composition des gaz de volcans²⁸¹. Il est probable que DEVILLE se soit rapproché du milieu des professeurs et ingénieurs des Mines lors de ses travaux sur les eaux à Besançon (voir la page 48) car la *Société d'encouragement pour l'industrie nationale (SEIN)** incite à des recherches d'intérêt général sur la fertilisation des sols par des prix. Ses publications montrent qu'il passe rapidement du simple problème de l'analyse des eaux du Doubs à celui du pouvoir fertilisant de plusieurs fleuves et eaux de sources par des conclusions sur la présence de nitrates, de silice et d'une matière organique azotée qui donne une coloration jaune aux eaux²⁸². Il cherche donc manifestement à inscrire ses travaux dans ces questions. La commission de la *SEIN** concernant un prix sur la fertilisation comporte BOUSSINGAULT, ancien élève de l'École des mineurs de Saint-Étienne (EMSE)* et agronome qui, d'après les biographes de DEVILLE remarque ses recherches²⁸³. Par la suite, les analyses de calcaires et ciments effectuées avec l'ingénieur MICHELOT au début des années 1850 (voir page 53) répondent également à des questions appliquées dont on trouve trace dans les prix proposés par la *SEIN**. RIVOT semble en avoir remporté un²⁸⁴ et les thèmes des eaux

276. Voir la page 128.

277. BOULAINÉ et TRICHET 1997.

278. Il est notamment sollicité par l'Académie des sciences pour veiller sur lui au début des années 1870, pris d'une attaque de paralysie [DUMAS 1881, lxxij].

279. Dans les années 1830, RÉGNAULT débute sa carrière, partagé entre le laboratoire de l'EMP*, dirigé par BERTHIER et l'École Polytechnique, attaché à la chaire de GAY-LUSSAC. Il aurait aussi à ce moment accepté des cours à l'ECAM*. Il semble avoir subi à ce moment des tiraillements entre Corps des Mines et Administration. Voir : [LE CHATELIER 1911] et [DUMAS 1881, xlij].

280. RÉGNAULT 1836, p. 343.

281. [C. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et LEBLANC 1858]. LEBLANC a été élève à l'EMP de 1830 à 1833 après une jeunesse passée en Toscane en raison des activités de son père. Sa maîtrise de l'italien explique peut-être qu'il ait accompagné Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE sur les volcans du Vésuve. Il passe quelque temps en 1845 aux mines de plomb argentifère de Poullaouen et Huelgoat en Bretagne. Il est devenu très proche de DUMAS et a gardé de son passage à son laboratoire une solide amitié pour le chimiste belge MELSENS. Avec le soutien de DUMAS, il obtient une chaire de chimie analytique à l'ECAM* en 1873. Sur sa nomination à l'ECAM, voir [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863c]. Pour une biographie de LEBLANC, voir : [PERNOLET 1886].

282. « J'ai été assez heureux, dans un travail aussi ingrat, pour arriver à quelques conclusions générales qui tirent quelque importance du sujet même qui m'occupe », indique Henri dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* concernant les analyses d'eaux en 1847 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1847b, p. 694]. DEVILLE mentionne aussi ce problème dans son mémoire de 1848 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1848, p. 33, 47].

283. [GERNEZ 1894, p. 7]. Sur BOUSSINGAULT : [LACROIX 1926]. La commission comporte aussi Anselme PAYEN (1795–1871) ou Eugène PÉLIGOT. On trouve trace de ces questions sur la fertilisation dans les *Bulletins de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*. Par exemple : [« Programme des prix proposés par la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, pour être décernés dans les années 1849, 1850, 1852, 1853, 1855 et 1860 » 1847, p. 4].

284. Par exemple, trois prix proposés à l'initiative de DUMAS depuis 1852, pour le problème des *chaux hydrauliques** en milieu marin. Les prix sont d'une valeur de 2000, 2000 et 10000 Francs [DUMAS 1852], [LEBLANC

minérales et de l'analyse des ciments sont des classiques que l'on retrouve dans son traité de docimasia²⁸⁵. La réorientation vers la chimie minérale de DEVILLE du début des années 1850 l'a donc rapproché du milieu des professeurs des Mines.

Sa situation familiale y contribue également, avec son frère Charles puis plus tard son fils Émile SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1845–1931), élève externe de l'EMP* embauché en 1869 à l'usine expérimentale de la Villette de la Compagnie parisienne du gaz²⁸⁶. Charles a certainement poussé Henri vers la chimie minérale. Ancien élève externe de l'EMP* entre 1835 et 1838, mais ayant démissionné avant la fin du cursus complet²⁸⁷, ayant fait le choix de la géologie, marqué par les cours d'ÉLIE DE BEAUMONT à l'EMP*, il se tourne particulièrement vers la question du volcanisme. Après la Révolution de 1848, il enseigne dans une école d'administration éphémère puis est proposé par DUMAS pour une vaste étude sur les eaux minérales de France. Les domaines de compétences des deux frères DEVILLE ont donc des points de rencontre. Juste après ces études, il met en évidence au laboratoire de DUMAS l'existence de deux formes différentes du soufre, phénomène cité dans la conclusion des « Leçons sur la dissociation » d'Henri de 1864²⁸⁸. Il est ensuite appelé comme suppléant d'ÉLIE DE BEAUMONT en 1852 au Collège de France et développe ses travaux sur le volcanisme par la question des gaz émis lors d'une éruption, les fumerolles, dont la composition dépend des températures. Ces travaux l'entraînent en Italie à plusieurs reprises, en particulier au Vésuve, pour des campagnes de prélèvement de gaz, non sans risques, en compagnie de LEBLANC vers 1857 puis plus tard en 1860-1861 de Ferdinand FOUQUÉ²⁸⁹. Il est remarquable que ces travaux sur l'influence de la température sur la composition de gaz coïncident dans le temps avec les réflexions d'Henri sur la dissociation et il est probable que les deux frères aient échangé des idées toutes ces années. En tout cas, ils collaborent. On retrouve ainsi des indications d'analyses minérales réalisées pour le compte de Charles dans les cahiers de laboratoire d'Henri²⁹⁰. Les DEVILLE considèrent ainsi que l'environnement des écoles des Mines est une référence, ce qui a probablement encouragé l'orientation d'Henri vers la minéro-métallurgie et un rapprochement avec le milieu des professeurs des Mines, spécialistes en France de ces questions.

Le Corps des Mines est autonome par rapport au système universitaire et les professeurs des Mines ne sont pas inclus dans le système du cumul des chaires²⁹¹. Ils mènent leur carrière exclusivement dans le Corps des Mines. Pour enseigner, ils peuvent à ce moment être nommés soit à Paris (EMP*) ou à Saint-Etienne (EMSE*)²⁹². L'EMP* forme depuis une ordonnance de 1816 deux catégories d'élèves. Les ingénieurs issus de l'école Polytechnique et poursuivant à l'EMP*, ou encore, les « X-mines », exercent comme ingénieurs du Corps des Mines, fonctionnaires d'états, chargés de responsabilités administratives dans les arrondisse-

1853]. Une trace sur travaux par RIVOT avec l'ingénieur en chef des Ponts-et-Chaussées CHATONEY figure dans [« Notice sur les travaux de M. L. E. Rivot, ingénieur en chef des Mines » 1869].

285. Voir le traité de docimasia de RIVOT 1886 tome 2.

286. WILLIOT 1988, p. 274.

287. Les élèves externes sont admis sur concours contrairement aux élèves ingénieurs, issus de Polytechnique et destinés à une carrière au service de l'État. Ils obtiennent un diplôme d'ingénieur civil des Mines. Voir : [CARNOT 1889, p. 71].

288. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 375.

289. Sur Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE, voir : [DUMAS 1884 (ed. 2004)], [FOUQUÉ 1876] et [LACROIX 1928].

290. Voir : [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Cahier de laboratoire 1852 n°4, Ms10, feuillet 237].

291. Sur le cumul des chaires, voir la page 50.

292. Sur l'histoire du Corps des Mines et des deux écoles, voir : [GARÇON 2004], [BERTILORENZI, PASSAQUI et GARÇON 2016a], [GARÇON et BELHOSTE 2012].

ments minéralogiques²⁹³, tandis que les élèves externes sont initialement destinés à former des directeurs d'exploitations et d'usines²⁹⁴. Ces derniers reçoivent au terme de leur cursus de trois ans un brevet de l'**EMP*** qui deviendra un diplôme d'ingénieur civil en 1886²⁹⁵. L'**EMSE***, créée en 1816, délivre aussi le même type de brevet²⁹⁶. À Paris, les deux catégories d'élèves suivent les mêmes cours mais les externes sont recrutés sur concours peu après 1816²⁹⁷ et ont la possibilité de suivre un cours préparatoire à celui-ci à partir de 1844²⁹⁸. Le corps des Mines forme donc un système à part mais bénéficie d'une grande réputation en recherche comme le montre les cas d'**EBELMEN** et **RIVOT** par exemple. Celle-ci apparaîtra sous d'autres formes et avec d'autres professeurs dans la deuxième partie (voir la page 347). Les réseaux précédents montrent aussi des liens avec des enseignants et d'anciens élèves d'autres formations à destination des manufactures, comme l'**ECAM*** à la fondation de laquelle **DUMAS** a participé en 1829²⁹⁹, ou le **CNAM***, où enseigne Eugène **PÉLIGOT**³⁰⁰. Dans les premières décennies de l'**ECAM**, la chimie est très présente³⁰¹ mais cette école offre à ce moment moins de professeurs spécialistes des questions métallurgiques en raison de sa plus grande jeunesse, à l'exception de Léonce **THOMAS** (1812–1870)³⁰². **DEVILLE** a donc moins de proximité avec celle-ci qu'avec les professeurs des Mines.

Finalement, cette cartographie sociale de l'environnement du laboratoire de **DEVILLE** montre qu'il est le représentant d'un collectif beaucoup plus vaste tourné vers la minéro-métallurgie de hautes températures. Formés d'individus aux appartenances institutionnelles variables, ce groupe est essentiellement défini par l'intérêt partagé par ses membres pour des objets d'études communs et l'échange de technicités. Je propose donc de le dénommer *collectif techno-scientifique*. L'analyse des raisonnements rencontrés dans ce groupe va maintenant montrer que la production des faits est étroitement reliée à l'usage des appareils³⁰³.

293. Les ingénieurs du Corps progressent ensuite dans leur carrière en franchissant des grades tels que ingénieurs, ingénieurs en chef, inspecteur.

294. Voir : [AGUILLON 1889, p. 562], [CARNOT 1889, p. 70-71]. Voir aussi : [BERTILORENZI, PASSAQUI et GARÇON 2016a], correspondant au colloque international sur les ingénieurs civils des mines à Paris en décembre 2014.

295. BERTILORENZI, PASSAQUI et GARÇON 2016b, p. 19.

296. Elle délivrera aussi un diplôme d'ingénieur civil à partir de 1890 [ibid., p. 19].

297. AGUILLON 1889, p. 563.

298. Il existe également dès l'origine les auditeurs libres ou encore « élèves autorisés » ainsi que les élèves étrangers [ibid., p. 564, 592] et [CARNOT 1889, p. 71-73].

299. **DUMAS** y enseigne entre 1829 et 1849. Sur le rôle de **DUMAS** et la place des enseignements de chimie à la création de l'**ECAM***, voir : [EMPTOZ 2011, p. 141-145].

300. La création d'enseignements supérieurs techniques au **CNAM*** en 1819, avec une place importante accordée à la chimie appliquée illustre également ce mouvement. Dans les années 1850, les deux professeurs de chimie y sont **PÉLIGOT** et Anselme **PAYEN**, également professeurs à l'**ECAM**. Voir [EMPTOZ et FONTENEAU 2014, p. 10-11]. Rappelons enfin que **CAHOURS** y a été répétiteur en 1840 (voir la page 47), comme **LAURENT** (voir la page 50).

301. EMPTOZ 2011, p. 145.

302. **L. THOMAS** est titulaire de la chaire de machines à vapeur depuis 1835 et participe à la fondation de la **Société des ingénieurs civils de France (SICF)*** en 1848. En 1847, il travaille sur les **gazogènes*** et se retrouve en conflit de priorité sur cette question avec **EBELMEN** [En ligne : **VÉRON 1952**, consulté en mars 2015].

303. Je reviens sur le terme de collectif en page 110 pour expliquer comment je relie ce terme à celui défini par **L. FLECK**.

III.2 L'association d'une technicité minéro-métallurgique et du concept de dissociation pour produire des faits

Dans cette section, il s'agit d'examiner comment la manipulation quotidienne d'un appareillage de minéro-métallurgie conduit à envisager la transformation chimique sous les angles des hautes températures et de la circulation de gaz puis permet de concevoir des expériences en relation avec un concept dont la définition se précise graduellement. Les appareils de hautes température peuvent ainsi être vus comme de véritables guides de pensée, ce qui d'ailleurs, rappelle le rôle des machines à vapeur dans les travaux sur la « puissance motrice du feu » de Nicolas Léonard Sadi CARNOT des années 1820 puis dans ceux concernant l'équivalence entre travail et chaleur³⁰⁴.

III.2.1 Les phénomènes nouveaux de la voie sèche et des hautes températures

III.2.1.1 Expliquer les modes de chauffage

Les lampes à combustible liquide et chalumeaux sont omniprésents au laboratoire de l'ENS* et sont accompagnés de questions portant sur la connaissance des températures développées. Ainsi, l'incorporation d'une lampe-forge par collaboration avec le fabricant WIESNEGG (voir la page 54) puis ensuite de chalumeaux permettant d'atteindre de très hautes températures ne doit pas être considérée comme accessoire, ou comme un apport de techniques ne jouant qu'un rôle d'outils. La lampe-forge cumule plusieurs fonctionnalités permettant de maîtriser les débits et la combustion et illustre à quel point la compréhension des flammes est un enjeu pour l'époque. Par exemple, DEBRAY consacre une très longue partie sur les températures de flammes dans une publication sur la métallurgie du platine³⁰⁵. Il écrit également en 1868 dans le bulletin de la SEIN* sur un appareil de chauffage par le gaz, avec une partie de réflexion sur la structure d'une flamme en général³⁰⁶. Il y cite BUNSEN et SCHLÆSING qui, nous le verrons pour ce dernier, collaborera avec DEVILLE sur des expériences d'étude de flammes concernant la dissociation (voir la page 163). Michael FARADAY (1791–1867) donne à la fin de sa vie, au début des années 1860, une série de conférences de chimie s'articulant autour de la « flamme d'une chandelle »³⁰⁷. Bien plus qu'un simple appui technique, les flammes sont considérées comme des objets d'interrogation chimique à part entière. C'est pourquoi les « Leçons sur la dissociation » de 1864 de DEVILLE leur feront une grande place (voir la page 152).

Par ailleurs, tous ces instruments de chauffe conduisent à focaliser la pensée sur le rôle de la chaleur dans la réaction chimique. Le four à réverbère en particulier pose la question de son effet sans qu'il n'y ait de contact avec le combustible (voir la page 80). Or, cette idée est importante par rapport à la manière dont DEVILLE va définir la dissociation chimique. Pour lui en effet, le phénomène est spontané et uniquement induit par l'élévation de la température, alors que dans une optique plus conventionnelle héritée du XVIII^e siècle, la réaction chimique

304. Voir la page 115.

305. DEBRAY 1861b, p. 62.

306. DEBRAY 1868b, p. 144.

307. DEVILLE, ami de FARADAY, sera associé à son nom dans des éditions de ces conférences en rédigeant une notice biographique et des notes complémentaires sur le sujet [FARADAY p. d.].

est pensée comme une réponse à une action spécifique, par exemple, le mélange intime entre un combustible et un minerai à réduire. Cette approche différente n'est pas évidente pour les chimistes de cette époque, comme l'indiquent plusieurs remarques de DEVILLE en 1856, dans le « Mémoire sur la production des températures élevées » dans les *Annales de chimie et de physique*. Par exemple, en écrivant que l'« on a appris tout dernièrement par M. GROVE combien il est facile de décomposer l'eau par la simple application d'une température très élevée »³⁰⁸, il exprime une forme de surprise face à un phénomène sur lequel on ne s'était pas vraiment arrêté jusqu'alors. De même, les propriétés de la chaux du point de vue de la réverbération de la chaleur, de la conduction thermique et de l'émission de lumière à haute température orientent le questionnement vers le comportement des corps à haute température. DEVILLE affirme qu'on trouvera dans cette voie nouvelle des « sujets de travail inattendus »³⁰⁹. Il liste également tous ces phénomènes étonnants induits par les hautes températures : « le platine se volatilise, la silice fond » et « la chaleur [...] produit sur l'œil une sensation telle, que l'intérieur du brasier où elle règne a une teinte bleue bien prononcée »³¹⁰. Ainsi, utilisation quotidienne de flammes et procédés de chauffage guident la perception des phénomènes.

III.2.1.2 Recherche de déterminants des réactions chimiques adaptés aux montages ouverts

Un deuxième caractère technique de ces appareils de voie sèche est leur configuration fréquemment ouverte, permettant la circulation des gaz, ce qui impose de repenser les déterminants des réactions chimiques.

L'influence du rapport des tensions de gaz, une idée développée par DEBRAY Une publication de DEBRAY de 1857, « De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes » se propose de reprendre l'étude d'un phénomène connu depuis 1816. GAY-LUSSAC avait en effet montré que de la vapeur d'eau circulant sur du fer provoque son oxydation tandis qu'à la même température, l'hydrogène est capable de réduire l'oxyde. Il avait expliqué cette réversibilité par les quantités de substances impliquées, interprétation confirmée par RÉGNAULT en 1836³¹¹. DEBRAY, quant à lui, ne cite pour ce problème, ni GAY-LUSSAC, ni RÉGNAULT mais Claude-Louis BERTHOLLET tout en le critiquant. Ce dernier a en effet expliqué au début du siècle le phénomène par l'**action des masses***, système décrit ci-après. Ce phénomène métallurgique est donc connu depuis longtemps et sur le plan technique, il convient parfaitement au laboratoire de l'ENS puisqu'il est basé sur la circulation de gaz à haute température. DEBRAY en fait alors un sujet d'étude en examinant les cas de la réduction de l'oxyde de fer par l'hydrogène ou l'oxydation du fer par la vapeur d'eau puis en reprenant les mêmes expériences avec des mélanges d'oxyde de carbone et d'**acide carbonique***³¹². Le tungstène et le molybdène sont ensuite testés.

L'hydrogène passe dans un **tube de LIEBIG *** contenant de l'eau (voir figure III.20). Un bain-marie permet de maintenir l'eau à température constante et le flux de gaz se charge donc de vapeur d'eau dans une proportion correspondant à une tension de vapeur saturante fixée. Par

308. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 182.

309. *Ibid.*, p. 182.

310. *Ibid.*, p. 182-183.

311. Voir : [HOLMES 1962, p. 121].

312. DEBRAY 1857a, p. 1018.

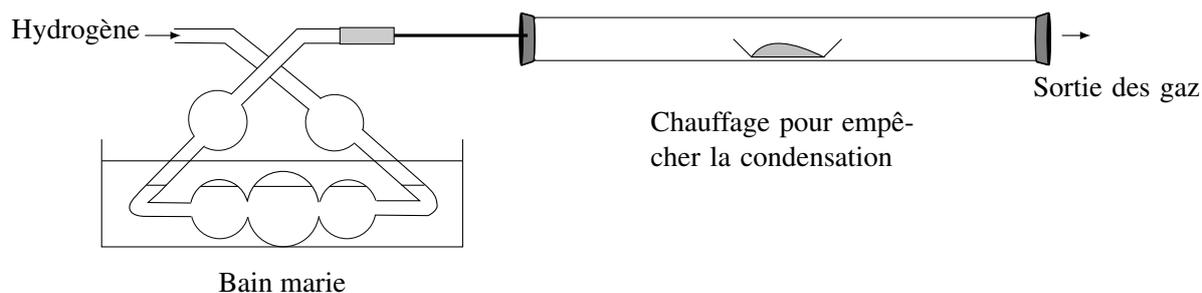


FIGURE III.20 – Appareil de DEBRAY pour étudier l'action de mélanges hydrogène/eau sur des oxydes métalliques et métaux (reconstitué d'après [DEBRAY 1857a])

exemple, indique DEBRAY, « si le bain-marie est à la température de 82 degrés, la tension de la vapeur d'eau est, d'après M. RÉGNAULT, de 384^{m,435}, c'est-à-dire une demi atmosphère environ ; la tension d'hydrogène est donc aussi d'une demi-atmosphère »³¹³. Différentes proportions sont ainsi réalisées et sont notées conventionnellement par l'écriture « H + HO » pour désigner par exemple un mélange de dihydrogène et d'eau chacun à la même pression, rare utilisation dans ces travaux minéro-métallurgiques de formules symboliques. Les deux gaz passent ensuite dans un tube chauffé contenant le solide qui peut être du *sesquioxyde de fer** ou du fer. Les mélanges de monoxyde de carbone/acide carbonique sont ensuite testés. DEBRAY recherche donc l'influence du paramètre « rapport des tensions de gaz », avec l'objectif de « préciser les cas où les masses interviennent réellement et [...] les distinguer de ceux où il y a, comme l'a fait voir récemment M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, une simple séparation des éléments sous l'influence d'une température élevée »³¹⁴. Il précise également que le terme adéquat est la *dissociation*, sur laquelle il indique poursuivre des recherches avec DEVILLE.

La conclusion annonce que « l'énoncé de ces quelques faits » montre que l'on peut toujours obtenir un oxyde « pourvu que, dans les conditions de température où peut agir le mélange [eau/hydrogène ou monoxyde de carbone/dioxyde de carbone], l'oxyde cherché soit stable »³¹⁵. L'idée d'un *état stable* dépendant de la température et du rapport des pressions des gaz offre un système d'explication différent de *l'action des masses* et convient mieux à cette situation matérielle. La publication, classée en *statique chimique** dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences*, montre donc la volonté de DEBRAY d'épauler le travail de DEVILLE sur les causes des transformations chimiques et indique que dans ces montages ouverts où circulent des gaz, le principe de *l'action des masses** de BERTHOLLET est inapplicable. La recherche du rôle de la composition du mélange exprimée sous forme d'un rapport de pressions est alors préférable.

Le rôle de la vitesse des gaz dans la remise en cause de l'action des masses Avant d'expliquer « l'action des masses » de BERTHOLLET pour mieux comprendre ce que critique DEBRAY, un cas étudié par DEVILLE conduisant également à une critique de cette théorie doit être cité car il sert d'argument dans l'article de 1857 « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur » (voir la section III.2.2)³¹⁶. Il s'agit d'un appareil résultant d'un échange entre DEVILLE et RIVOT aux environs de 1855 dans lequel la vitesse

313. DEBRAY 1857a, p. 1019.

314. *Ibid.*, p. 1018.

315. *Ibid.*, p. 1020.

316. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a.

de circulation d'un gaz modifie le résultat de la réaction de réduction de l'oxyde de zinc³¹⁷. L'oxyde chauffé dans un tube de verre assez large dans un courant d'hydrogène n'est pas réduit en métal : il est transporté et recristallisé. En revanche, dans un tube plus fin, avec une vitesse de gaz beaucoup plus élevée, il est réduit en zinc métallique. Ces observations sont singulières et appellent une explication. Pour DEVILLE, il est problématique que « ce qu'on appelle ordinairement une *action de masses* dans les théories chimiques » ne joue ici aucun rôle³¹⁸. En effet, dans ce type d'opération chimique, il est difficile d'utiliser le principe de l'*action des masses** car aucune masse de matière n'est jamais contenue dans un espace clos et il faut, pour lui, expliquer ce « renversement des affinités » en faisant intervenir la *vitesse de circulation du gaz*, modifiant l'entraînement mécanique de la matière. L'un des rares principes du moment permettant de tenir des raisonnements sur la réactivité est donc mis en défaut tandis que la vitesse d'écoulement des gaz devient un paramètre déterminant. Or, ces situations sont usuelles dans les études minéro-métallurgiques, la première section de ce chapitre ayant montré l'omniprésence des appareils ouverts. Par exemple, pour l'étape finale d'obtention de l'aluminium métallique (voir la page 63), DEVILLE décrit une transformation déterminée par la circulation d'un gaz : le chlorure d'aluminium arrive sous forme de vapeur sur la première nacelle de sodium, donnant d'abord de l'aluminium et du chlorure de sodium qui à son tour forme avec l'excès de chlorure d'aluminium un chlorure double, ce dernier se volatilisant et se condensant sur la nacelle suivante où il réagit pour donner de l'aluminium³¹⁹. Ces situations de circulation de vapeurs ou de gaz venant en contact de solides ou quittant des solides conduisent à privilégier la prise en compte du transport de matière dans la compréhension de la transformation chimique.

L'action des masses de BERTHOLLET Lorsqu'ils critiquent l'*action des masses**, DEVILLE et DEBRAY s'en prennent à une idée de BERTHOLLET datant de 1803 et situant la recherche de la réactivité chimique dans les masses de réactifs en présence³²⁰. Les réflexions de BERTHOLLET critiquent elles-même le principe des *affinités électives**, ou encore attractions constantes entre espèces chimiques³²¹. Elles s'appuient sur des expériences entre sels qu'il entreprend dans sa propriété d'Arcueil à partir de 1801 après avoir accompagné Napoléon BONAPARTE en Egypte entre 1798 et 1799 et observé le phénomène de précipitation du carbonate de sodium dans les endroits où le sol calcaire est fortement imbibé d'eau salée. Son jeune assistant, GAY-LUSSAC est impliqué dans ces recherches³²². La *masse chimique** est pensée comme le déterminant d'une « force » variable tendant à faire réagir les substances et permet d'énoncer dans le traité de 1803, *La statique chimique*, des lois tenant compte des conditions physiques,

317. Cette expérience est citée par DEVILLE dans sa publication de 1857 sur la dissociation (voir la page 102). Elle est publiée en 1855 dans article des *Annales de chimie et de physique* « Sur la réduction de l'oxyde de zinc et des alcalis » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855c].

318. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1855a, p. 479.

319. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856c, p. 445-446.

320. Des interprétations avancent que la masse chimique pouvait être aussi comprise en un sens proche de celui de « concentration ». Pour plus de détails, consulter le glossaire, à l'entrée *masse chimique**. Voir en particulier [ANTZOULATOS 2016, p. 3-47]. Pour une histoire détaillée, je renvoie aux travaux de Michelle GOUPIL [SADOUN-GOUPIL 1977], [GOUPIL-SADOUN 1979]. Voir aussi : [HOLMES 1962].

321. BERTHOLLET présente en 1799 un premier mémoire, « Recherches sur les lois de l'affinité », dans lequel il conteste l'idée d'affinité élective constante.

322. La propriété de BERTHOLLET accueille à partir de 1801 La Société d'Arcueil. Elle regroupe plusieurs jeunes savants pour la plupart issus de l'École Polytechnique : GAY-LUSSAC, THENARD, BIOT. En 1808 Pierre-Simon de LAPLACE (1749-1827) cherche à faire le lien entre les forces de capillarité et les attractions chimiques [GOUPIL 1986, p. 264-268].

comme la quantité des corps ou la température³²³. La proportion des corps entrant en combinaison est alors interprétée comme le résultat d'un équilibre de deux groupes de forces :

- Les forces de **cohésion*** dépendant des substances, de la température, de la pression et s'exerçant en surface de particules ;
- les forces de tendance à la combinaison, ou action des masses, que l'on peut rapprocher de l'affinité chimique, s'exerçant à petite distance et surtout, contrairement à cette dernière, variables en fonction de la quantité de substance présente dans le milieu³²⁴.

Cet **équilibre*** de forces introduit l'idée que la réaction incomplète est la règle car il détermine un milieu chimique dont les proportions en chaque constituant dépendent des conditions physiques. Ainsi toute modification du « calorique », de l'état physique, de l'état du solvant, de la pression et même de la présence d'un « fluide électrique » peut le modifier³²⁵. De même, ce dernier peut être rompu en soustrayant un produit de réaction au milieu, par exemple par précipitation ou dégazage, ce qui constitue les **lois de BERTHOLLET ***³²⁶. Il faut noter en particulier que le **calorique*** agit en éloignant les molécules³²⁷. Le problème principal pour BERTHOLLET est finalement la définition de cette **masse chimique*** restée obscure pour beaucoup de ses contemporains et, bien que ses lois aient été utilisées tout au long du XIX^e siècle, son interprétation de l'équilibre a laissé l'impression d'un système confus pour plusieurs raisons. Premièrement, elle conduit BERTHOLLET à considérer que les corps ne se combinent pas en proportions définies et à s'opposer à Joseph Louis PROUST (1754–1826) sur cette question entre 1799 et 1807³²⁸. Deuxièmement, l'analyse des raisonnements tenus principalement sur les sels neutres, acides et basiques, notamment sur leur « capacité de saturation », montre rétrospectivement une indistinction entre notions modernes de « valence » et de « réactivité »³²⁹.

Ces confusions posant problème au milieu du XIX^e siècle et les expériences en appareil ouvert étant difficilement explicables par les actions de masse puisqu'il est compliqué de quantifier une masse agissante en circulation, les chimistes maniant les montages ouverts sont poussés à rechercher d'autres types d'interprétations.

III.2.1.3 Des mesures de densités à l'idée d'état physico-chimique

Une troisième dimension de ces recherches de hautes températures orientent enfin la réflexion vers l'idée de l'importance des *états physico-chimiques* définis par la température. J'ai indiqué que DEVILLE et TROOST n'abordent pas la question des densités de vapeurs pour interpréter des anomalies par la **loi d'AVOGADRO *** (voir la page 73). Selon moi, les mesures de densités contribuent dans un premier temps à penser la transformation chimique comme le passage d'un *état* physique à un autre. C'est pour cette raison qu'il existe chez DEVILLE et ses

323. Frederic L. HOLMES pense que ces idées ont pu être suggérées à BERTHOLLET également par les études sur le salpêtre menées dans le contexte de la Révolution. Par exemple, il est plus difficile d'extraire du salpêtre avec une eau déjà concentrée qu'avec une eau pure [HOLMES 1962, p. 109].

324. Pour deux autres analyses détaillées de ce système, voir : [GOUPIL 1986, p. 258-259] et [ANTZOULATOS 2016, p. 18-19]. On se rend compte, dans ces analyses poussées, à quel point le système de BERTHOLLET est compliqué à retraduire à notre époque. J'évoque cette complexité dans le glossaire, à l'entrée **masse chimique***.

325. GOUPIL 1986, p. 256-259.

326. Le glossaire montre que ce phénomène est expliqué par les forces de cohésion.

327. ANTZOULATOS 2016, p. 26.

328. BERTHOLLET ne distinguant pas mélange et combinaison chimique. Une analyse détaillée existe dans : [SADOUN-GOUPIL 1977, p. 195-204].

329. Voir l'analyse d'I. STENGERS [STENGERS 1989, p. 299]. Pour deux analyses détaillées : [GOUPIL 1986, p. 256-257] et [ANTZOULATOS 2016, p. 22-23].

collaborateurs un lien entre mesure des densités et dissociation et non pas parce que cette dernière explique celle-là. Pour DEVILLE, l'expression « densité anormale » n'a pas beaucoup de sens³³⁰. Les densités sont ce qu'elles sont, même si des phénomènes singuliers posent question aux théories atomiques ou à la loi d'AVOGADRO *³³¹. À l'origine, DEVILLE cherche surtout à atteindre des températures largement plus élevées que le point d'ébullition comme l'a préconisé CAHOUS et la question centrale dans ce type d'expérience est la variabilité du coefficient de dilatation de ce corps³³². Pour bien comprendre cet aspect, il faut entrer dans le détail d'une mesure récapitulée en figure III.21 car il montre que la réalisation complète est longue et repose sur la connaissance de plusieurs de ces coefficients³³³. Le calcul correspond à celui de DUMAS et consiste à diviser la masse de vapeur prise dans le volume du ballon fermé à haute température par la masse d'air considérée dans les mêmes conditions³³⁴. Or, le résultat n'a de sens que si le coefficient de dilatation de la vapeur est le même que celui de l'air³³⁵. Des expériences de RÉGNAULT ayant montré que tous les gaz ne possèdent pas le même coefficient, DEVILLE considère en 1857 que « l'on ne peut compter sur une densité de vapeur que lorsqu'elle a été obtenue au dessus de la température à partir de laquelle cette vapeur suit la loi de la dilatation des gaz et possède le coefficient 0,00367 »³³⁶. Ce raisonnement permet d'interpréter les observations de CAHOUS montrant que la densité ne prend une valeur constante qu'à partir d'une température éloignée de la température d'ébullition. L'une des réussites de DEVILLE et TROOST, dans leur publication de 1860, « Mémoire sur les densités de vapeurs à température très élevée » est justement de montrer qu'à 860°C la densité du soufre chute par rapport aux valeurs trouvée par DUMAS à plus basse température³³⁷. C'est pourquoi, plus tard, quand les chimistes atomistes vont affirmer qu'un certain nombre de vapeurs se *dissocient* complètement, DEVILLE luttera contre cette idée, affirmant que la modification du coefficient de dilatation n'est pas systématiquement liée à la dissociation chimique (voir la page 205)³³⁸. Il faut donc insister sur le caractère particulier de ce type d'expérience conduisant à penser la matière dans un *état* défini par la température et à considérer que la densité est une manifestation de cet état. Le coefficient de dilatation rend compte de ce changement d'état.

330. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 358.

331. J'y reviendrai en détail en deuxième partie.

332. DEVILLE pose ce problème de coefficient de dilatation dès 1857 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1859, p. 241], ou encore dans la publication complète de 1860 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 263, 279] et redonne encore sa position dans les leçon devant la Société chimique de Paris (SCP)*.

333. On trouve une détermination de ce genre dans le cahier de laboratoire 1858-1859 [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°6-Manuscrit 12-expérience 303].

334. Les méthodes de densité principalement connues à cette époque ont été résumées dans le glossaire concernant les instruments. Voir les entrées : *appareil de mesure de densité de DUMAS ** ; *appareil de mesure de densité de GAY-LUSSAC ** et *appareil de mesure de densité de HOFMANN **. Le sujet restera une question expérimentale importante jusqu'à la fin du XIX^e siècle, voir : [CAZENEUVE 1878, p. sqq. 101].

335. La densité est définie comme le rapport de la masse volumique de la vapeur sur la masse volumique de l'air dans les mêmes conditions de température et de pression. Si la vapeur ne se dilate pas comme l'air, les valeurs de densité à basse et haute températures ne seront plus comparables. Dans cette terminologie, le coefficient de dilatation a pour valeur 0,00367, se note α ou α et s'utilise dans la relation $V = V_0 \cdot (1 + \alpha.t)$ où V désigne le volume à la température t et V_0 , le volume à 0 °C.

336. Que nous exprimerions maintenant par l'expression de gaz parfait [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1859, p. 241].

337. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 288.

338. Dans le mémoire de 1860, un seul cas de dissociation est mentionné, *état trahi* par « l'augmentation du coefficient de dilatation » [*ibid.*, p. 281].

Étapes de mesure dans l'expérience de DEVILLE et TROOST :

- Le ballon de mesure en verre ou porcelaine est « taré » avec un autre ballon scellé rempli d'air. Cette opération donne le « poids » P .
- Introduction de la substance à vaporiser dans le ballon.
- Chauffage et ébullition pendant vingt minutes.
- Quand la vapeur a bien rempli le ballon, ce dernier est scellé.
- Lavage du ballon afin de retirer les traces extérieures dues au bain-marie (traces de mercure, soufre, cadmium ou zinc).
- Le ballon est pesé par rapport à la tare de départ. Cela donne le « poids » $P' - P$.
- Remplissage du ballon par de l'eau (ou du mercure) puis pesée.
- On vide le ballon et on le pèse pour en déduire le volume du ballon correspondant à la masse d'eau qu'il contenait.

Le calcul est ensuite basé sur la méthode de DUMAS (j'ai conservé le terme de « poids ») :

- On connaît le poids P du ballon rempli d'air à la température t et à la pression H .
- On connaît la température t' et la pression H' à laquelle a été emprisonnée la vapeur dans le ballon.
- On connaît le volume V du ballon à froid.
- Il est possible de calculer le poids de l'air A contenu dans le ballon à la température t et à la pression H .
- Le poids de l'enveloppe du ballon est donc : $P - A$.
- Le poids de la vapeur contenue dans le ballon à la température t' et à la pression H' est donc : $X = P' - (P - A) = P' - P + A$.
- Connaissant le coefficient de dilatation du matériau constituant le ballon K , on peut exprimer le poids A' de l'air qui serait contenu dans le ballon à la température t' et à la pression H' .
- La densité est exprimée en divisant X par A' , ce qui représente le poids de la vapeur divisé par le poids de l'air qui occupe le même volume dans les mêmes conditions de température et de pression. La formule finale est alors :

$$d = \frac{(P' - P + A) \times 760 \times (1 + a.t)}{V \times (1 + K.(t' - t)) \times 0,001293 \times H'}$$

a : coefficient de dilatation de l'air.

K : coefficient de dilatation du matériau constituant le ballon.

FIGURE III.21 – Méthode de mesure des densités de vapeur de DEVILLE et TROOST inspirée de la méthode de DUMAS-D'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 271-275] et pour le calcul : [CAZENEUVE 1878, p. 106-107]

III.2.2 La manifestation des faits (1857)

III.2.2.1 Un concept en relation avec celui de molécule pour relier entre eux les phénomènes minéro-métallurgiques

La manipulation régulière de catégories d'appareils prépare donc le regard, les observations et la perception des phénomènes. Une fois constatés avec régularité, ceux-ci doivent être ordonnés par un concept qui permet de rendre l'énoncé des faits le plus incontestable possible. Afin de définir ce concept de dissociation, DEVILLE fait le choix de concevoir ou de recycler quelques expériences particulières s'appuyant sur des techniques minéro-métallurgiques de hautes températures. Ces travaux sont exposés dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1857, « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur »³³⁹, complété par le mémoire de 1859, « Sur les phénomènes de dissociation »³⁴⁰. Je les ai évoqués en page 77 et vais les détailler maintenant. L'article de 1857 s'ouvre sur un premier paragraphe court qui définit la dissociation :

Lorsque la chaleur agit sur une matière quelconque, elle produit d'abord une dilatation que l'on attribue à une force que l'on a appelée *force répulsive de la chaleur*. Quand on choisit convenablement la matière destinée à l'expérience et qu'on élève suffisamment la température, la distance entre les molécules peut augmenter à ce point, qu'elles se séparent en tournant à l'état élémentaire. Alors il y a décomposition spontanée, en ce sens qu'aucun phénomène chimique n'intervient pour la déterminer. C'est ce que j'ai proposé d'appeler *la dissociation des corps composés*.³⁴¹

Première constatation, la définition est liée à l'idée de la « force répulsive de la chaleur » qu'il va donc falloir examiner. Ensuite, DEVILLE affirme que ce phénomène est « souvent susceptible de mesures »³⁴² mais n'exploite pas cette possibilité ici. Enfin, la dissociation est associée à une représentation de la molécule qu'il faut détailler. Quelques textes d'époques et des travaux épistémologiques montrent que le terme de molécule d'alors est complexe car il recouvre plusieurs définitions. Le traité d'Anselme PAYEN, *Cours de chimie élémentaire et industrielle destiné aux gens du monde* et les *Leçons sur la philosophie chimique professées au Collège de France de 1836* de DUMAS ont servi de repères³⁴³. Quant aux études épistémologiques, je renvoie à *L'histoire du concept de « molécule »* d'Henk KUBINGA, à l'ouvrage *Chemical Atomism in the Nineteenth Century from Dalton to Cannizzaro* d'A. ROCKE ainsi qu'à la synthèse que B. BENSUADE-VINCENT et I. STENGERS donnent de ce type de travaux dans *Histoire de la chimie*³⁴⁴.

On dénombre trois termes principaux : la *molécule intégrante**, la *molécule constituante** et la *molécule élémentaire**. Le cours d'Anselme PAYEN de 1837 indique que les molécules sont excessivement petites et que leur « ténuité est bien au delà de celle que produirait la division mécanique des solides »³⁴⁵. Il y a pour lui deux sortes de molécules, les *molécules intégrantes** et

339. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a.

340. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859.

341. Les parties en italiques sont dans le texte original [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 857].

342. *Ibid.*, p. 113.

343. [DUMAS 1836 (ed. 1878)], [PAYEN 1837].

344. [KUBINGA 2002], [ROCKE 1984], [BENSUADE-VINCENT et STENGERS 1995]. Consulter le glossaire pour des compléments sur ces définitions.

345. PAYEN 1837, p. 22.

les **molécules constituantes***. Les premières sont les parties les plus petites des corps, résultat ultime d'une division de ces derniers sans que leur nature soit altérée tandis que les constituantes se rassemblent pour former les corps composés³⁴⁶. Il y a donc une vague parenté avec les concepts modernes de molécule et d'atome : la molécule intégrante est représentative du corps composé et la molécule constituante est représentative de l'élément, entendu à cette époque au sens de LAVOISIER, c'est-à-dire de corps simple, terme ultime de la décomposition chimique. Le terme *élémentaire* apparaît quant à lui comme synonyme de *constituant*, avec cependant une nuance chez les atomistes et défenseurs de la **loi d'AVOGADRO ***. Ces derniers considèrent en effet comme possible la division de la molécule d'un corps simple en molécules plus « élémentaires »³⁴⁷. Pour les non atomistes en revanche, molécules « constituante » et « élémentaire » ne sont pas distinctes.

La *molécule intégrante* fait quant à elle l'unanimité. Le terme vient des travaux cristallographiques de l'abbé minéralogiste René Just HAÛY (1743–1822), postulant que les formes primitives cristallines sont le reflet de formes polyédriques microscopiques composant le cristal. Les molécules intégrantes ont alors gardé de ces travaux la signification de particules physiquement définies par une forme et représentatives d'un corps³⁴⁸. Ces explications permettent de comprendre la position que prend DEVILLE par rapport aux idées de son époque et sa manière de penser la transformation chimique. Il est non atomiste, à la manière de DUMAS, ce qui cependant ne signifie pas *opposé à une conception particulière de la matière*. Chez DEVILLE, l'hypothèse de particules constituant la matière ne pose pas de problème, nous allons le voir dans la suite de ses réflexions sur la dissociation. En revanche, l'idée d'un assemblage d'atomes élémentaires soudés mécaniquement constituant une molécule, à la manière d'un jeu de construction, lui semble contestable³⁴⁹. Il est également sceptique sur la **loi d'AVOGADRO *** et n'accepte pas qu'elle serve d'argument pour affirmer que des molécules seraient complètement séparées au moment de la mesure de densité de leur vapeur (voir la page 206). Je préciserai ultérieurement sa représentation de la molécule d'un corps composé qui n'est énoncée en détail qu'en 1860 et qui correspond à des molécules constituantes rassemblées mais séparées par un espace très petit pouvant varier selon la température³⁵⁰.

346. PAYEN 1837, p. 25-26.

347. Par exemple la division de la molécule de dioxygène en deux atomes d'oxygène. Voir les explications dans le glossaire au terme **molécule élémentaire***.

348. Voir l'explication sur la molécule intégrante dans : [ROCKE 1984, p. 103-104]. DEVILLE dans une leçon de 1867 devant la SCP* utilise la notion : « au delà de la molécule d'"Haüy" se trouve l'arbitraire le plus improductif », molécule qu'il a tendance à appeler la « molécule élémentaire d'HAÛY ». Parfois la molécule intégrante est aussi appelée « molécule composée » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 52]. À cela se rajoute l'utilisation du terme *atome* employé au sens d'une particule caractéristique d'un corps, correspondant à l'usage introduit par John DALTON (1766–1844) au début du XIX^e siècle avec les termes d'**atome simple*** et **atome composé***. Par exemple, DUMAS l'utilise au début des années 1830 mais l'abandonnera ensuite (voir [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 161]). Voir la conclusion dans ses *Leçons de philosophie chimique* de 1836 : [DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 315]. Il parle « d'atome d'acide chlorhydrique » et distingue aussi **atome chimique*** et **atome physique***.

349. Il campera sur cette position pendant toute sa carrière. On peut s'en faire une idée en consultant une partie du manuscrit d'une leçon de novembre 1877, à un moment où le débat sur l'atomisme est devenu virulent en France, conservée dans les archives de la bibliothèque de l'ENS. DEVILLE ironise sur les conceptions moléculaires liées à l'**atomicité*** en considérant qu'on ne peut pas décrire les molécules comme des atomes « rivés » les uns aux autres. Il écrit par exemple : « Quand on voit d'excellents chimistes qui disent que des molécules qu'ils n'ont jamais vues, se suivent, se rivent, se repoussent, se recherchent, il y a là un atome qui va chercher un serrurier et va se faire river à l'atome voisin. Tout cela est d'une puérilité à laquelle il faut que nous échappions » [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Leçon tenue à l'École normale, 1877, 19, XI, Ms 7].

350. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d, p. 59] et page 119.

Ensuite, DEVILLE fait une différence entre décomposition induite par l'action d'un chimiste et dissociation, dans la mesure où la décomposition est la séparation définitive des molécules intégrantes en molécules élémentaires tandis que la dissociation est un état particulier de coexistence entre un corps composé et les corps simples le constituant. Dans la publication de 1857, il ne détaille pas la nature de cet état mais il distingue le terme de décomposition de celui de dissociation en appelant celle-ci « décomposition spontanée », c'est-à-dire non provoquée par un acte extérieur. Il faut consulter le mémoire de 1859 pour trouver plus d'explications, preuve d'une avancée dans la conceptualisation³⁵¹. C'est un « état particulier d'équilibre instable des molécules »³⁵² que l'on ne peut mettre en évidence qu'en « ayant recours à un *artifice* spécial ou bien en introduisant dans l'expérience un élément mécanique, la rapidité des réactions, la *vitesse* qui permet de soustraire presque intamment à l'action de la chaleur une grande *masse* de matières violemment chauffées, et d'y retrouver, après un refroidissement presque subit, la trace des dissociations qu'elles ont éprouvées »³⁵³. Voilà pourquoi la définition de 1857 indique qu'il peut y avoir décomposition spontanée sans « qu'aucun phénomène chimique n'intervienne ». Pour les chimistes de la fin du XVIII^e siècle et du début du XIX^e siècle, le terme *réaction** sous-entend que la matière réagit à une action de l'opérateur par recombinaison des éléments, alors que l'état dissocié au sens de DEVILLE rend la matière disponible à une transformation provoquée par une action mécanique ultérieure. C'est ce que DEVILLE propose ensuite de montrer dans la publication de 1857 en présentant et discutant des « faits qui sont des cas de dissociation »³⁵⁴.

Un petit paragraphe de cette publication mentionne d'abord brièvement la possibilité de décomposition par la chaleur de l'*acide nitrique anhydre**, du carbonate anhydre d'ammoniac et de l'ammoniac³⁵⁵. Les deux premiers correspondent à ses propres observations sur l'instabilité de corps quand la température augmente³⁵⁶. La citation de l'ammoniac est intéressante car il semblerait qu'en 1857, des expériences nouvelles aient montré que la chaleur provoque sa séparation en corps simples alors qu'auparavant, il était admis que seule l'étincelle électrique arrivait à résoudre l'ammoniac en ses éléments, l'hydrogène et l'azote³⁵⁷. Cependant, DEVILLE n'en dit pas plus. Les quatre expériences décrites ensuite concernent des métaux et des minerais³⁵⁸ :

- La première est inspirée d'une expérience de William GROVE montrant la capacité du platine incandescent à décomposer l'eau. Elle consiste à faire circuler de la vapeur d'eau dans un tube de platine chauffé rempli de fragments de chaux.
- La deuxième concerne le *rochage**, phénomène subi par la litharge, minéral de plomb, au contact de l'eau, également observé avec l'argent métallique (voir la figure III.22).
- La troisième est réalisée sur un procédé de préparation du potassium (voir la figure III.23).
- La quatrième montre des différences de comportement de l'oxyde de zinc au contact

351. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859.

352. *Ibid.*, p. 266.

353. Les termes en italique figurent dans le texte original [*ibid.*, p. 267].

354. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 857.

355. *Ibid.*, p. 857.

356. La deuxième semble être liée aux travaux de 1851 sur les carbonates.

357. Voir par exemple le traité de THENARD [THENARD 1836, p. 423, Tome 1].

358. Une autre expérience minéralogique du même type, concernant le chlorure de magnésium soumis à chaud à une circulation d'hydrogène, sera également présentée dans le mémoire de 1859 (H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 271).

d'hydrogène circulant à débit variable dans un tube chauffé³⁵⁹.

Dans cette approche, il faut rappeler un aspect important déjà évoqué (voir la page 93) qui montre que les outils graphiques et symboliques n'ont pas le même rôle dans tous les domaines de la chimie à ce moment. Les travaux de dissociation se distinguent de ceux décrits au chapitre V liés à la chimie organique par une très rare utilisation de formules de molécules et d'équations de réactions³⁶⁰. Selon moi, les principales raisons en sont une moindre complexité des mélanges obtenus dans les expériences minéro-métallurgiques qu'en chimie organique et une approche non atomiste, réticente à l'idée qu'une molécule composée serait un assemblage mécanique de molécules élémentaires. Les raisonnements de DEVILLE se passent donc dans cette publication, et même ultérieurement, de formules et équations chimiques.

III.2.2.2 L'enchaînement logique des expériences grâce aux appareils

L'historiographie a surtout retenu l'expérience inspirée de GROVE comme fait indiquant l'existence du phénomène de dissociation. Il faut dire que DEVILLE lui-même, puis ses élèves, contribueront par la suite à insister sur l'influence principale de ce chimiste britannique, car il est une référence dans les réflexions nouvelles sur l'affinité (voir la page 115). Son expérience met en évidence la capacité du platine incandescent à séparer l'eau en hydrogène et oxygène. GROVE, au départ avocat, puis finalement passé à la science par passion, a plus spécifiquement travaillé sur les piles, notamment des piles à combustible³⁶¹. Ayant également réfléchi aux techniques d'*audiomètres électriques**, il a conseillé l'utilisation de fils de platine alimentés par une pile pour déclencher des combustions de mélanges gazeux. C'est en partie à ce propos qu'il a développé des expériences sur l'effet du platine incandescent sur l'eau³⁶² mais il aurait aussi constaté la décomposition partielle de l'eau par des sphères de platine très chaudes, ce qui pose question. En 1857, DEVILLE, spécialiste de la fusion du platine, formule le problème ainsi : « Comment se fait-il que [la flamme oxygène/hydrogène] fonde le platine et que le platine fondu décompose l'eau ? »³⁶³. En effet, si l'oxygène et l'hydrogène se combinent en donnant une température capable de fondre le platine, l'eau obtenue par cette combustion ne devrait pas se décomposer à cette même température. Le montage ouvert dans lequel de la vapeur d'eau circule dans un tube de platine chauffé « tout près de son point de fusion et rempli de fragments de chaux » apporte une réponse : les quantités dissociées sont très faibles³⁶⁴. DEVILLE exprime ensuite, en un autre endroit du mémoire, qu'il devrait être possible d'estimer l'état précis du mélange gazeux avec des « éléments numériques » mais laisse le problème aux « physiciens »³⁶⁵.

359. Cette expérience a déjà été décrite (voir la page 94).

360. Je n'ai trouvé des formules de molécules que dans la publication de DEBRAY sur l'oxydation du fer (voir la page 93). Par exemple : « H + HO » pour désigner un mélange de dihydrogène et d'eau chacun à la même pression. D'autres mélanges sont ainsi écrits [DEBRAY 1857a, p. 1020].

361. La pile portant son nom est constituée de zinc dans l'acide sulfurique dilué et de platine dans de l'acide nitrique concentré. Il a également mis au point des prototypes de piles à hydrogène et oxygène [SCOTT 1970-1980, p. 559-560].

362. GROVE 1847, p. 134-142.

363. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 859.

364. *Ibid.*, p. 858.

365. L'explication qu'il donne est assez obscure : « si l'on pouvait comparer la quantité de platine fondu par un poids donné de gaz tonnant au poids de l'eau dissociée par le platine ainsi fondu, on en pourrait conclure l'état probable de ces gaz au moment du développement de la chaleur où il ne peut se former de l'eau ; mais ces éléments numériques manquent entièrement, et je me bornerai à signaler ce fait inexplicé à l'attention des physiciens » [*ibid.*, p. 859].

Il explique également que la faiblesse des quantités de gaz tonnant (oxygène et hydrogène) dans l'expérience de GROVE est liée à la recombinaison pendant le refroidissement, même s'il est rapide³⁶⁶.

La détermination des quantités d'eau décomposées posant problème, les expériences suivantes montent en complexité pour aborder d'abord la détermination de la température à partir de laquelle commence cette dissociation. La réflexion s'appuie sur des observations de 1836 de RÉGNAULT concernant le *rochage** de l'argent, c'est-à-dire son aptitude à décomposer l'eau à sa température de fusion en absorbant l'oxygène puis à le relarguer par refroidissement³⁶⁷. Déjà évoqué dans une publication de DEVILLE de 1856 sur l'action de l'acide iodhydrique sur l'argent, ce phénomène était alors interprété en terme d'affinité de l'argent pour l'oxygène³⁶⁸. Dans la publication de 1857, l'explication se transforme. DEVILLE pense plutôt que l'eau est « réduite en ses éléments en traversant le tube de porcelaine chauffé » et que « l'affinité de l'argent pour l'oxygène [est] insuffisante à provoquer la décomposition de l'eau »³⁶⁹. RÉGNAULT, ingénieur des Mines en 1836 au moment de ses travaux sur l'argent, était dans la perspective de la classification des métaux à la manière de THENARD (voir la page 58) dans un contexte plus large de débat sur les classifications des éléments³⁷⁰. Il interprétait son observation en termes d'affinité de l'argent pour l'oxygène, d'où l'aspect novateur du raisonnement de DEVILLE en 1857³⁷¹ : la température atteinte provoque la séparation préalable de l'oxygène et de l'hydrogène puis l'oxygène est absorbé par l'argent.

Pour la valider, il présente une deuxième expérience basée sur une observation de l'ingénieur des Mines Félix LEBLANC sur le rochage de l'oxyde de plomb. L'intérêt de ce minerai est que, contrairement à l'argent, il ne peut pas être à l'origine d'une attraction chimique pour l'oxygène puisqu'il est déjà oxydé. Utilisant les mêmes dispositifs ouverts que ceux décrits précédemment et plaçant de la litharge dans une nacelle de platine elle-même introduite dans un tube de porcelaine traversé par un courant de vapeur d'eau (figure III.22), il observe un rochage, c'est-à-dire un dégagement d'oxygène au refroidissement de la litharge et une réduction de l'oxyde à certains endroits du tube, preuve que l'eau s'est dissociée en donnant de l'hydrogène capable de provoquer cette réduction³⁷². Cette fois, il est donc certain que seule l'augmentation de température a provoqué la séparation de l'eau en oxygène et hydrogène. Par ailleurs, la température de début du phénomène peut être estimée.

Deux expériences inspirées de la métallurgie sont ensuite interprétées grâce à la dissociation. La première imite le procédé de préparation du potassium de GAY-LUSSAC et THENARD (voir

366. *Ibid.*, p. 857-858.

367. RÉGNAULT 1836.

368. L'explication est en effet formulée ainsi : « Il est difficile, il est vrai, de prouver que la température de dissociation ou de décomposition spontanée de l'eau est supérieure à celle qu'exige l'expérience de M. RÉGNAULT et que l'oxygène n'est pas libre au moment où l'argent s'en empare. Mais quelques recherches que j'ai commencées pour fixer approximativement la température de dissociation de l'eau et de quelques corps importants de la chimie, me font penser que c'est bien l'argent qui détermine seul la séparation de l'eau en ses éléments, dont l'un, l'oxygène, est employé à former un oxyde d'argent. Celui-ci, semblable au cuivre oxydulé, se dissout dans le bain d'argent métallique pour former une sorte de rosette qui se défait au moment du rochage » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856a, p. 894-895].

369. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 858.

370. Ce débat sur les classifications « naturelle » ou « artificielle » est analysé dans [BERTOMEU SÁNCHEZ, GARCIA BELMAR et BENSUAUDE-VINCENT 2002].

371. La description de l'expérience de RÉGNAULT est dans : [RÉGNAULT 1836, p. 367].

372. Il estime que la température à laquelle l'eau dissociée se reconstitue est celle de la fusion de l'argent [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 859].

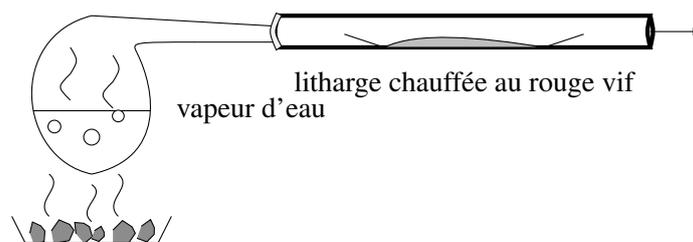


FIGURE III.22 – Expérience de dissociation de l'eau au contact de la litharge (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 858])

la page 77). Placée dans un four à réverbère, une bouteille à mercure est munie de deux tubes. L'un, vertical, émerge de la voûte du four et l'autre, horizontal, traverse la paroi intérieure. La bouteille, remplie de tournure ou d'éponge de fer est plus chaude au niveau de la panse que du fond. De la potasse³⁷³ est introduite par le tube supérieur et le potassium métallique sort du tube horizontal (voir la figure III.23). À partir des constatations que la production de potassium métallique cesse quand on arrête l'introduction rapide de potasse par le haut, que la partie supérieure de la bouteille (la plus chaude) laisse le fer intact alors que la partie inférieure est occupée par un magma d'oxyde de fer et de potasse et qu'une température trop basse sur l'ensemble de la bouteille ne produit pas de potassium métallique, DEVILLE propose l'explication suivante :

- La potasse se dissocie en passant à travers le fer incandescent et arrive en bas à l'état de corps simples potassium, hydrogène et oxygène.
- Une partie de l'oxygène oxyde le fer tandis que l'hydrogène quitte la bouteille en entraînant le potassium à l'état de vapeur.
- De la potasse se reconstitue sur l'oxyde de fer qui est ainsi « mécaniquement » empêché de restituer de l'oxygène au potassium ou à l'hydrogène.
- Cela ne se produit que si le flux d'hydrogène et de potassium est rapide.
- Si l'ensemble de la bouteille est trop froide, on ne parvient pas à dissocier complètement la potasse.

Le raisonnement consiste donc à envisager des états de séparation des corps composés en fonction de la température puis des phénomènes « mécaniques », par exemple l'entraînement d'un corps dans un flux de gaz ou le blocage physique de la libération d'un corps, pour expliquer que les corps simples produits par la dissociation échappent à la recombinaison³⁷⁴. C'est un moyen de décrire les phénomènes de distillation réductive complexes caractérisés à la fois par l'obtention de hautes températures et la circulation de vapeurs.

La deuxième expérience est celle de la réduction de l'oxyde de zinc par l'hydrogène réalisée avec RIVOT en 1855 (voir la page 94). Selon la vitesse de circulation de l'hydrogène dans un tube chauffé contenant l'oxyde de zinc, on distille soit de l'oxyde de zinc si le courant est lent soit du zinc si le courant est rapide. Comme l'*action des masses** ne peut expliquer cette observation, DEVILLE propose que la vitesse du gaz retire dans le deuxième cas rapidement les corps dissociés du tube si bien que le zinc n'a pas le temps de se recombinaison avec l'oxygène, concluant à l'importance de la vitesse du gaz comme déterminant des réactions et à la non pertinence de l'*action des masses**³⁷⁵. L'interprétation consiste donc de nouveau à décrire un état dissocié duquel on arrache un corps par effet mécanique. En concluant par la perspective de nou-

373. En écriture symbolique actuelle : KOH.

374. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 860-861.

375. *Ibid.*, p. 861.

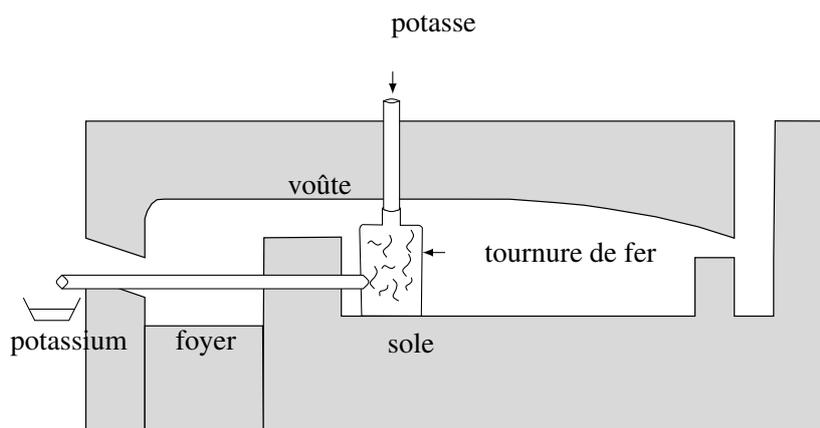


FIGURE III.23 – Appareil reproduisant le procédé de préparation du potassium pour l'étude de la dissociation (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 859])

veaux résultats à venir sur l'acide carbonique et des chlorures obtenus avec DEBRAY, DEVILLE propose donc dans cet article un système d'explication des phénomènes observés initialement dans des opérations minéro-métallurgiques. Il rajoutera une autre observation similaire dans le mémoire de 1859. Réalisée avec CARON, elle consiste à faire circuler de l'hydrogène dans un tube de porcelaine chauffé contenant une nacelle emplies de chlorure de magnésium. Comme il apparaît des globules de silicium sur la surface du tube et que la seule substance susceptible de transformer la silice de la porcelaine en silicium est le magnésium, l'expérience peut s'interpréter par la dissociation des vapeurs de chlorure de magnésium qui libère du magnésium et du chlore, ce dernier s'associant à l'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique effectivement trouvé dans le gaz de sortie³⁷⁶.

III.2.2.3 Le concept opératoire de dissociation

La section précédente montre que ces faits ont un sens grâce au concept de dissociation. Par ailleurs, le recours à la description des appareils est indispensable à la démonstration. Pour autant, ils ne sont pas, à ce stade, dépendant d'une théorie au sens d'un système formel parfaitement organisé. Pour le comprendre, il faut différencier concepts et théorie comme le préconise Friedrich STEINLE³⁷⁷. Si, dans cette phase de recherche, DEVILLE ne relie pas ces observations à une théorie particulière, c'est que tout simplement, elle n'existe pas. Il n'y a pas à ce moment de théorie complète et formellement construite sur la question de la réactivité chimique à haute température. En revanche, cette publication de 1857³⁷⁸, celle de 1859³⁷⁹, puis les travaux postérieurs à 1860 montrent que DEVILLE manipule dans un premier temps le concept de dissociation en lien avec ceux d'affinité, de force et de cohésion, mais que ces termes vont finir par disparaître de son discours. Nous sommes donc face à un système de pensée extrêmement mouvant dans lequel l'acte cognitif se situe au niveau de la mise en cohérence de concepts et de séries d'observations sans qu'il n'y ait de théorie au sens d'un système structuré par une logique formelle. La rupture introduite par DEVILLE tient plus à l'affirmation d'une manière d'utiliser le concept dans des situations expérimentales données qu'au concept considéré isolément qui

376. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 272.

377. STEINLE 2009, p. 309.

378. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a.

379. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859.

n'est pas tellement original, je vais le montrer. Le concept de dissociation prend alors du sens au fur et à mesure que l'esprit du chimiste avance dans la masse des observations et l'applique à des cas matériels bien précis. C'est un concept défini par une mise en situation concrète (un corps est soumis à une haute température) et qui ne se comprend pleinement que par la connaissance des appareils dont il explique le comportement. Il s'agit donc d'un *concept opératoire*, adapté, en sciences expérimentales, à des phases d'investigation.

« Opératoire » signifie, selon une définition courante, « qui énonce dans sa définition les conditions de son application ». Cette signification est présente dans *La formation de l'esprit scientifique* de BACHELARD, dans le chapitre « la connaissance générale comme obstacle à la connaissance scientifique », dans lequel il annonce que « pour englober des preuves expérimentales nouvelles, il faudra alors *déformer* les concepts primitifs, étudier les conditions d'application de ces concepts et surtout incorporer *les conditions d'application d'un concept dans le sens même du concept* »³⁸⁰. Le lien avec la phénoménotechnique³⁸¹ est ensuite fait par l'idée « qu'un concept est devenu scientifique dans la proportion où il est devenu technique, où il est accompagné d'une technique de réalisation »³⁸². BACHELARD donne ensuite deux exemples, celui de la coagulation et celui de la fermentation, pour montrer la différence entre une approche « préscientifique » où domine l'idée générale et une approche scientifique où, au contraire, la recherche de la généralité est abandonnée. Mais finalement, il ne développe pas tellement l'aspect heuristique permis par la technique. Pour la coagulation, il insiste sur les variables mathématiques des phénomènes de colloïdes et de gels³⁸³ et pour la fermentation, il indique que les techniques pastoriennes cherchent le « ferment spécifique » plutôt que la « fermentation universelle » ainsi que la distinction entre ce qui fermente et ce qui ne fermente pas en incorporant les conditions de stérilisation à la connaissance des conditions de fermentation, ce qui permet la « précision et la cohérence des attributs », condition de l'objectivité³⁸⁴. Dans le cas de la chimie de précision, indique-t-il, les quantités de matière sont plutôt limitées pour permettre l'usage d'appareils « délicats » et de « techniques plus sûres ». Dans la science moderne, pour BACHELARD, « l'idéal de limitation prime tout » ; « une connaissance qui manque de précision, ou [...] qui n'est pas donnée avec ses conditions de détermination précise n'est pas une connaissance scientifique »³⁸⁵.

Je voudrais pour ma part montrer en quoi ce concept de dissociation devient scientifique sans pour autant me focaliser sur la question des mathématiques ni de la précision expérimentale, car, en effet, dans le cas de DEVILLE et même ensuite avec DEBRAY et d'autres collaborateurs, ces deux aspects ne sont pas déterminants à eux seuls. Dans ces faits de 1857 et 1859, DEVILLE aborde des phénomènes plutôt complexes et les démêle sans avoir recours à de l'instrumentation de précision. En revanche, l'appareillage spécifie précisément ce qui peut relever de la dissociation. Le concept doit donc être, par définition, associé à ses conditions matérielles d'application et les faits ne sont donc pas des observations brutes.

380. BACHELARD 1938 (ed.1989), p. 61.

381. Sur la phénoménotechnique, voir dans l'introduction la page 18.

382. BACHELARD 1938 (ed.1989), p. 61.

383. *Ibid.*, p. 65.

384. *Ibid.*, p. 71.

385. *Ibid.*, p. 72.

III.2.2.4 Le classement logique des observations grâce aux appareils

Le caractère *non donné* des faits réside ensuite dans le nombre de recoupements qu'il faut réaliser entre plusieurs observations afin de les rendre robustes, si bien qu'une observation isolée n'aurait aucune signification. Par exemple, le cas du rochage de l'argent a montré que les premières explications de DEVILLE en 1856 sont ambiguës et qu'il ne formule pas encore à ce moment l'idée d'une séparation des éléments par la chaleur. L'idée d'affinité reste présente. Il faut ensuite une autre expérience, avec la litharge n'ayant pas en principe d'affinité pour l'oxygène, pour donner du sens à la première. C'est pourquoi la publication de 1857 procède par une accumulation d'observations et d'exemples qui se renforcent les uns et les autres. Ce procédé logique n'est pas particulier à DEVILLE. On l'observe également chez le savant GROVE lorsqu'il cherche à montrer que le platine incandescent décompose l'eau, non pas en raison d'une « force catalytique » mais par l'effet de la chaleur. Une quinzaine d'observations sur des expériences déjà connues ou qu'il a lui-même réalisées sont présentées pour aboutir à une conclusion, et encore, celle-ci est énoncée avec précaution : « je crois pouvoir regarder comme démontré que le platine, soumis à une chaleur intense, décompose l'eau »³⁸⁶. Dans l'une des observations, il en appelle même au coup d'œil, valorisant de ce fait la constatation visuelle et le regard expérimenté : « tous ceux qui liront ou entendront le récit de cette expérience penseront que c'est un cas de la décomposition ordinaire de l'eau par l'électricité ; mais aucun de ceux qui ont vu l'expérience ne conserveront un moment cette idée »³⁸⁷. Toutes les facultés de l'expérimentateur sont mobilisées pour aboutir à une conclusion, l'important étant de croiser les observations.

Ainsi recoupées, les observations deviennent des faits car elles sont assorties d'une explication qui les ordonne, qui tend à les rendre incontestables et à trier entre ce qui relève de la dissociation et ce qui n'en relève pas. Cet aspect apparaît dans l'analyse de l'enchaînement des expériences donné précédemment. La trame logique est la suivante : il a été constaté que la vapeur d'eau contient à la température de fusion du platine des traces d'hydrogène et d'oxygène ; pour évaluer à quelle température commence ce phénomène, on réalise une expérience sur de la litharge qui montre que nécessairement, en raison de l'absence d'affinité de cette substance pour l'oxygène, l'eau s'est dissociée ; des procédés métallurgiques de distillation réductive d'une part et de réduction d'oxyde de zinc d'autre part pouvant être interprétés dans tous leurs détails grâce à un état de dissociation suivi d'une séparation mécanique des corps simples, il en résulte que, nécessairement, les corps composés se séparent partiellement à haute température. Dans ce raisonnement reposant sur le concept opératoire de dissociation, les étapes logiques sont donc contrôlées par la réponse des appareils³⁸⁸. Ces derniers et la manière de s'en servir permettent des enchaînements logiques qui justifient la dissociation. En effet, la réponse de l'appareil étant une donnée invariable dans une situation donnée, ce dernier constitue l'élément de l'expérience qui *résiste* ou comme le dirait FLECK, qui crée un lien passif, et qui permet donc, en association avec le concept, de rendre les observations incontestables.

386. GROVE 1847, p. 140.

387. *Ibid.*, p. 135.

388. Friedrich STEINLE définit dans les phases d'établissement de faits nouveaux le terme de *concept empirique* qui permettent de « décrire et traiter le monde empirique, sans contenir une explication explicite » [traduction libre] [STEINLE 2009, p. 309]. Il le définit à partir de l'analyse d'expériences de magnétisme et d'électricité, dans lesquelles les concepts permettent essentiellement de formuler et d'ordonner les observations [*ibid.*, p. 306-309].

III.2.2.5 L'observation vient après la préparation d'une expérience guidée par un savoir-faire

Convient-il dans tous ces cas de parler d'observations ou d'expérimentations ? Et quel statut épistémologique ont les observations, ou les expérimentations, qui figurent dans ces publications de DEVILLE ? Ne seraient-elles que des observations préliminaires à une science ou bien, est-on *déjà* dans le cadre d'une science programmant des expérimentations ? Cette question doit être discutée à deux niveaux. D'abord celui de la valeur, en science, du *talent d'observateur* puis celui de la possibilité, ou non, d'observer quelque chose sans préparation particulière d'un dispositif matériel et sans attente de l'observateur. HACKING a insisté sur l'importance de ces questions dans *Concevoir et expérimenter*³⁸⁹ en expliquant que, si le terme *observation* peut être compris comme processus destiné à « fournir des données nécessaires à la vérification ou à l'édification de la théorie »³⁹⁰, la philosophie des sciences a tendance à se focaliser sur cette définition alors qu'il en existe d'autres. Il remarque que le talent des expérimentateurs réside souvent dans le fait de mettre en place le matériel nécessaire à la production de phénomènes et qu'il existe également un autre sens du mot *observation*, proche du sens commun, indiquant la faculté de *remarquer* une anomalie ou une particularité. Dans ce cas, il ne s'agit pas de l'observation au sens du rapport d'expérience éclairé par la théorie mais bien d'une faculté spécifique à déceler ce que d'autres ont ignoré. Or, cette faculté ne doit pas être sous-estimée dans le processus créatif scientifique. Il suffit de citer par exemple Louis PASTEUR observant en 1848 des cristaux de tartrates de formes différentes au microscope et faisant preuve d'une faculté à remarquer une anomalie que d'autres n'avaient pas vue, tout en étant pourtant autant préparés *théoriquement* que lui³⁹¹. DEVILLE est un cas similaire car il possède une aptitude particulière à remarquer des phénomènes grâce à la manipulation quotidienne d'appareils minéro-métallurgiques. Par ces gestes, il est préparé à *observer* des phénomènes qui sinon, passeraient inaperçus. Par exemple, sans l'habitude d'exploiter des dispositifs matériels avec recristallisation sur une partie froide, DEVILLE ne verrait peut-être pas de problème nettement défini avec la réduction de l'oxyde de zinc et n'entamerait peut-être pas de discussion avec RIVOT (voir la page 94). Il ne *verrait* rien d'intéressant si ce n'est que la réduction de l'oxyde de zinc ne se déroule pas toujours comme on le souhaite alors qu'avec la pratique des opérations minéralogiques, il a une explication à donner sur l'influence de la vitesse du gaz. En ce sens, DEVILLE est un observateur remarquable.

Mais il n'est pas qu'un observateur passif dans la mesure où cette familiarité avec les phénomènes le rend apte à mettre en place un dispositif expérimental, ce qui est le propre d'un expérimentateur. Les observations sont donc entrelacées à l'expérimentation comprise comme une mise en situation de dispositifs matériels. L'observation vient toujours après la mise en place d'une configuration matérielle et réciproquement, celle-ci est motivée par l'espoir d'observer quelque chose. De ce point de vue également, l'observation n'est jamais brute : elle fait suite à la conception d'un dispositif chargé de permettre cette observation. On pourrait donc pour éclairer la distinction classique entre observation et expérimentation (liée aux termes *passif* et *actif*) dire que l'observation est le moment où l'opérateur remarque une particularité dans ce qu'il a décidé d'expérimenter, en mettant en place un appareillage. Cette dialectique expérimen-

389. HACKING 1983 (trad. 1989).

390. *Ibid.*, p. 273.

391. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 190] et [ROSMORDUC 1984].

tation/observation correspond à une activité de production de faits différente des allers-retours entre expérience et théorie observables à un stade ultérieur du développement d'une science.

III.2.2.6 La mutation d'une idée générale ancienne par un travail matériel et conceptuel collectif

Se pose enfin la question de l'origine du concept de dissociation. Il faut d'abord constater que, rattaché aux appareils adéquats, il donne du sens à une ancienne idée générale en chimie depuis l'introduction du **calorique***, désormais périmé en 1857, qui pourrait se résumer par l'énoncé suivant : « la chaleur est capable de séparer ». En 1859, DEVILLE rappelle cette idée en indiquant que de nombreux traités depuis le XVIII^e siècle mentionnent la « force répulsive de la chaleur »³⁹². Par exemple, le modèle de l'état physique des corps de LAVOISIER considère que les corps sont plongés dans un fluide élastique, le « principe de la chaleur » ou encore le **calorique***, qui tend à en séparer les parties. L'affinité d'agrégation leur permet d'y résister, soutenue par l'effet de la pression atmosphérique³⁹³. Peu de temps après, en 1808, dans *New system of chemical philosophy*, DALTON présente son système d'atomes en les plaçant dans une atmosphère de chaleur qui permet d'expliquer leurs répulsions sélectives³⁹⁴. Plus proche de DEVILLE, on trouve aussi l'expression « action dissociante » de la chaleur dans la publication de 1847 de CAHOURS sur les densités³⁹⁵. Il évoque le dédoublement de la molécule en « nouveaux composés plus simples et par conséquents plus stables »³⁹⁶. De même, GROVE développe à propos de ses expériences sur l'effet du platine incandescent sur l'eau l'idée qu'on ne peut plus penser que seule l'électricité est une « force capable de résoudre l'eau et beaucoup d'autres combinaisons en leurs éléments respectifs » et que l'exemple du platine incandescent montre que la « chaleur seule peut produire un effet tout semblable »³⁹⁷ sans penser que cette action du platine serait due à « l'une de ces causes obscures qu'on appelle *force catalytique* »³⁹⁸. Dans ses raisonnements il se réfère à un état particulier de l'eau entre le liquide et le gaz, l'état **sphéroïdal***³⁹⁹, notion due à un pharmacien d'Évreux, Pierre Hippolyte BOUTIGNY, professeur des cours de chimie publics et gratuits de la ville d'Évreux⁴⁰⁰, qui a publié entre 1843 et 1844 des expériences sur le comportement de l'eau pris après projection sur une surface très chaude⁴⁰¹. Un ensemble de réflexions sur ces phénomènes, fruit de plusieurs travaux, existe donc à cette époque.

Ces conclusions de GROVE sont des références pour DEVILLE et sont citées dans les travaux sur la lampe-forge et l'obtention des hautes températures en 1856⁴⁰². Il y a donc une volonté

392. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 267.

393. GOUPIL 1986, p. 210.

394. Rappelons d'ailleurs que les travaux de DALTON s'inscrivent dans une réflexion sur l'atmosphère, sur les mélanges de gaz et leurs solubilités dans l'eau, ce qui indique une proximité ancienne, en chimie, entre les problèmes du calorique et de l'état gazeux. Voir l'analyse de Henk KUBINGA. Il rappelle d'ailleurs, en citant les biographes de DALTON que ces travaux, à cheval entre physique et chimie, s'inscrivaient dans un arrière plan technologique [KUBINGA 2002, p. 707-733].

395. CAHOURS 1847, p. 370.

396. *Ibid.*, p. 370.

397. GROVE 1847, p. 141.

398. *Ibid.*, p. 142.

399. *Ibid.*, p. 140.

400. [FONTENEAU 2017, p. 150]. BOUTIGNY est cité par GROVE [GROVE 1847, p. 138].

401. [BOUTIGNY 1843] et [BOUTIGNY 1844].

402. « On a appris tout dernièrement par M. GROVE combien il est facile de décomposer l'eau par la simple

générale et ancienne de travailler l'idée que « la chaleur sépare », et celle-ci est en train de se spécifier dans un collectif s'intéressant au comportement des métaux et minéraux à haute température. DEVILLE s'inscrit dans ce travail collectif mis en évidence dans les conclusions données à propos des réseaux du laboratoire de l'ENS⁴⁰³. Ludwik FLECK dénomme ce type d'idée, « idée originelle », ou « pré-idée » ou encore idée générale ancienne qui, « à [son] époque, ne [possédait] pas les preuves qui sont aujourd'hui reconnues comme valides »⁴⁰⁴. Pour FLECK, ces idées ne doivent pas être jugées par l'épistémologue sous l'angle de leur degré de vérité mais sous celui de leur « valeur heuristique en tant que terrain favorable à un développement »⁴⁰⁵. L'identification des idées générales permet alors de repérer des « lignes directrices du développement d'une connaissance »⁴⁰⁶. Cette idée est porteuse à cette époque et les raisonnements de DEVILLE ressemblent beaucoup à des réflexions concernant les procédés de distillation réductive comme celles de DONNY et MARESKA sur la production de potassium (voir la page 77). Par exemple, pour discuter la phase délicate de récupération du potassium à l'état métallique, ils énoncent trois propositions dont celle-ci : « À une température très élevée, le potassium et l'oxyde carbonique peuvent se produire simultanément et se mêler sans réagir l'un sur l'autre ». Ils se demandent ensuite comment soustraire le potassium métallique de cette vapeur. Cette formulation est très proche de celle de DEVILLE quand il explique que des corps simples coexistent à haute température. La rupture cognitive chez DEVILLE consiste donc finalement à élaborer les preuves qui spécifient, limitent et précisent l'idée générale du pouvoir séparateur de la chaleur grâce à un concept opératoire associé à des appareils.

Ainsi, bien que DEVILLE apparaisse dans ce chapitre comme omniprésent, il s'est surtout retrouvé dans une position favorable au sein d'un collectif techno-scientifique⁴⁰⁷ pour développer des savoir-faire et des idées propres à la minéro-métallurgie par voie sèche et les entraîner sur le terrain de la mécanique chimique. J'entends ce terme de collectif en un sens analogue à celui de FLECK pour qui les observations sur lesquelles se basent la pensée scientifique prennent forme progressivement par des associations intellectuelles qui finissent par former le regard des membres d'un *collectif de pensée*⁴⁰⁸. Ce dernier est caractérisé par son *style de pensée* dont les principales composantes sont « les points communs des problèmes qui intéressent [ce collectif], [...] le jugement que ce dernier considère comme allant de soi, [...] les méthodes qu'il applique pour élaborer les connaissances » et éventuellement « le style technique et littéraire

application d'une température très élevée, et [...] que le point de *dissociation ou de décomposition spontanée* de certains autres corps qui nous paraissent stables n'en est pas bien éloigné » (je souligne [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d, p. 182].

403. Voir la section III.1.5.2.

404. FLECK 1935 (trad. 2008), p. 51.

405. *Ibid.*, p. 52.

406. [*ibid.*, p. 48]. FLECK enrichit son analyse d'arguments empruntés aux connaissances psychologiques de son époque dont la discussion n'est pas opportune ici car il s'agit d'un sujet de psychologie cognitive certainement renouvelé depuis les années 1930. Cependant ils peuvent être signalés car ils font penser à une question qui se pose à propos des sciences physiques : pourquoi les savants choisissent-ils un mot plutôt qu'un autre pour une idée donnée. Pourquoi choisir *force*, *énergie*, *champ*, *induction*, c'est-à-dire des mots préexistants dans le langage courant plutôt que de décider de créer des mots nouveaux qui présenteraient l'intérêt de limiter le développement d'images contre-productives pour l'acquisition de connaissances et la réflexion ? FLECK pense en s'appuyant sur des travaux de psychologie de son époque qu'il n'y a pas de relation conventionnelle entre le signe et ce qui est signifié mais qu'il « existe une adéquation psychique entre les deux » [*ibid.*, p. 54].

407. Ce terme a été introduit en page 91.

408. FLECK 1935 (trad. 2008), p. 156-157.

du système de savoir concerné »⁴⁰⁹. Je n'utiliserai pas par la suite le terme de « style » qui a pris après FLECK d'autres significations (voir la page 26) mais conserverai l'idée d'un collectif techno-scientifique principalement défini par les objets d'études, les appareils et les technicités permettant de les manipuler, les concepts et les modes de représentation utilisés. Dans *Experiments, Models, Paper Tools*, U. KLEIN emploie le terme de *culture* en un sens proche car défini par ses objets de recherche, un concept (dans son cas, celui de substance organique), une classification, des types d'expériences réalisées et des formes symboliques pour représenter les objets scientifiques⁴¹⁰. Mais pour souligner l'importance du lien entre science et technique à ce stade et la formation d'une expérience collective au sens de FLECK je préférerai par la suite le terme de *collectif techno-scientifique*.

La position institutionnelle de DEVILLE, son efficacité et son assiduité au travail de laboratoire apportent le supplément nécessaire au succès de ses travaux. Entre ses mains, la spécialisation de l'idée générale s'accélère comme en témoigne le mémoire de 1859, « Sur les phénomènes de dissociation ». Il commence par préciser ce qu'il appelle *dissociation*, avec quelques compléments⁴¹¹ puis aborde deux autres points, signes d'une nouvelle orientation des réflexions. Tout d'abord figure une critique contre Stanislas CANNIZZARO (1826–1910) et Hermann KOPP (1817–1892), chimistes atomistes expliquant par la *dissociation* que le chlorhydrate d'ammoniac est entièrement séparé en acide chlorhydrique et ammoniac à l'état de vapeur. Mais tout en exprimant son estime pour GERHARDT, mort en 1856, DEVILLE reste sceptique sur le système atomique qui paraît surtout, pour lui, « affecter le mode de représentation symbolique des phénomènes et l'écriture des formules chimiques »⁴¹². Pour moi, à ce moment, ce sujet n'est pas ce qui le motive. Il ne s'intéresse pas à la validité de la loi d'AVOGADRO, et donne une tout autre définition à la *dissociation* qu'une décomposition définitive des corps composés en corps plus petits. Le mémoire se termine alors par l'idée qu'il y a finalement analogie entre l'éloignement, sous l'effet de la chaleur, des molécules intégrant lors de la vaporisation de l'eau et des molécules élémentaires d'oxygène et d'hydrogène lors de la dissociation, ce qui place le phénomène de dissociation dans la même catégorie que le changement d'état physique. Une autre analogie est faite avec les dissolutions, puis avec les transformations chimiques dans les végétaux⁴¹³. Il y a donc dans ce mémoire une volonté de généraliser par des analogies et de se confronter à d'autres questions chimiques. DEVILLE va alors faire le choix de travailler le parallèle entre changement d'état physique et dissociation et de quantifier les échanges thermiques lors des transformations chimiques à l'aide du concept de chaleur latente.

409. *Ibid.*, p. 172-173.

410. KLEIN 2003, p. 41-42.

411. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 269]. Il donne aussi l'interprétation de l'expérience sur le chlorure de magnésium décrite précédemment (voir la page 105).

412. [*ibid.*, p. 268]. J'analyserai la suite de cette controverse dans le chapitre suivant (section V.2.2.2).

413. À cette occasion, un nouveau collaborateur est mentionné, Émile FERNET [*ibid.*, p. 273-275]. J'explique cette collaboration dans le chapitre suivant (voir la page 123).

IV

L'analogie entre dissociation et changement d'état établie par les appareils ouverts de DEVILLE (1860-1867)

La période étudiée dans ce chapitre est particulièrement importante car elle correspond à une phase d'accumulation de faits qui, eux non plus, ne sont pas découverts passivement mais établis grâce à la conception d'appareils. Elle résulte cette fois essentiellement d'une action individuelle de DEVILLE, sur une courte durée, d'où son caractère de rupture dans les idées sur la réactivité chimique. Les publications correspondant à ces travaux s'étalent entre 1863 et 1865 avec, en particulier, les *Leçons sur la dissociation* devant la SCP* de 1864¹. Elles sont complétées ensuite, en 1867 par les *Leçons sur l'affinité*². Cependant, je vais montrer qu'en dépit d'une volonté de DEVILLE de se positionner par rapport aux nouvelles théories mécaniques de la chaleur, ces leçons ne constituent pas un système théorique abouti. Celles de 1864 sont essentiellement une démonstration de l'analogie entre phénomène de dissociation chimique et changement d'état physique grâce aux appareils, tandis que celles de 1867 rejettent les concepts d'*affinité élective** et de force chimique au profit de ceux de travail, de pression de dissociation et de chaleur latente. Il sera donc nécessaire, dans un premier temps, de montrer comment les notions de travail et les nouvelles théories mécaniques de la chaleur des années 1850 remettent en cause le cadre conceptuel ancien basé sur l'affinité chimique, en complément d'évolutions matérielles au laboratoire, pour comprendre par rapport à quelles idées argumente DEVILLE. Puis j'établirai de quelle manière il établit des preuves pour démontrer l'analogie entre dissociation et changement d'état physique, ce qui permettra de réfléchir à la spécificité des expérimentations en chimie. Dans ce chapitre vont donc se poser avec plus d'importance que dans le précédent deux questions, celle de la relation des faits à la théorie et celle de « la » ou « des » méthodologie(s) scientifique(s) en chimie pour les établir. Le supplément de réputation apportée au laboratoire par ces nouvelles expériences permettra finalement de comprendre en quoi

1. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866).

2. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869).

l'activité du laboratoire de DEVILLE accélère l'émergence d'une nouvelle voie de recherche en mécanique chimique.

IV.1 La chaleur latente, premier choix conceptuel pour développer l'analogie entre phénomènes

IV.1.1 Les insuffisances du concept d'affinité chimique

IV.1.1.1 L'affinité chimique : un concept bloqué au début du XIX^e siècle

L'**affinité chimique*** est un terme ancien rattaché à l'idée d'association entre les corps en raison de leurs ressemblances et destiné à interpréter les combinaisons chimiques³. À la fin du XVII^e siècle, il est établi qu'Isaac NEWTON (1642–1727), dans ses réflexions chimiques, donne à cette notion le sens d'une **affinité*-attraction** tandis que dans les travaux de Georg Ernst STAHL (1660–1734), iatrochimiste et médecin du roi de Prusse, l'idée plus ancienne de l'**affinité*-ressemblance** est maintenue. Tout au long du XVIII^e siècle, des tables sont élaborées pour manipuler ces affinités⁴ mais à la fin du siècle, la question se complexifie en raison de la multiplication des réactions chimiques connues. Entre 1775 et 1783, le chimiste suédois Tobern BERGMAN (1735–1784) introduit la notion d'**affinité élective*** au sens d'une attraction spécifique d'un corps pour un autre mais il distingue d'une part, voie humide et voie sèche et, d'autre part, affinité simple, expliquant les **déplacements simples***, et affinités doubles, pour les **déplacements doubles***. Il constate aussi que les circonstances extérieures peuvent avoir une conséquence sur le résultat final d'une réaction.

Chez LAVOISIER, l'étude de l'affinité est peu présente. Peut-être n'en a-t-il pas eu le temps, en raison de sa condamnation à mort en 1794. Ses travaux de calorimétrie de 1782/1783 avec Pierre-Simon de LAPLACE sont cependant destinés à rechercher une relation entre chaleur dégagée et affinité chimique⁵. Dans un mémoire de 1783, « Sur les affinités du principe oxigine », il reprend justement toute les causes d'irrégularité des tables de BERGMAN pour signaler leur caractère peu maniable. Son modèle de l'état physique (voir page 109) y est également exposé. Mais, selon lui, il faudrait une table d'affinité pour « chaque degré du thermomètre » car selon la température, les phénomènes chimiques observés diffèrent⁶.

Finalement, à la fin du XVIII^e siècle, l'affinité est devenue un problème de forces d'attraction, mais dans un sens spéculatif car beaucoup de restrictions accompagnent sa définition. Il convient également de faire attention à l'usage qui est fait du mot « force » qui recouvre souvent par la suite, au début du XIX^e siècle, un sens proche du terme actuel d'« énergie ». J'y reviens dans le paragraphe suivant. De plus, pour ces forces chimiques, il n'y a pas de loi quantitative analogue à la loi de gravitation de NEWTON bien que quelques tentatives de mesures existent⁷. Seul le système de BERTHOLLET peut être considéré comme une théorie basée sur une opposition de **force*** avec un concept d'**équilibre*** dépendant des conditions extérieures (voir la

3. Voir le glossaire des notions pour des compléments d'informations.

4. Voir l'annexe A.1 pour les principaux exemples avec notamment celles de BERGMAN.

5. ANTZOULATOS 2016, p. 9.

6. GOUPIL 1986, p. 210.

7. Elles conduisent aux notions d'**affinité* quiescentes** et **divellentes** qui traduisent comme l'explique le glossaire l'idée de forces antagonistes pour expliquer la décomposition et la reformation de corps. Sur les liens entre l'usage du mot « force » en chimie et le contexte philosophique, voir [ANTZOULATOS 2016, p. 52-53].

page 95). L'affinité élective constante est donc progressivement abandonnée, et avec elle, les tables qui lui correspondent même si l'idée de la raccrocher à des notions de polarité électriques voient le jour, notamment avec les travaux de BERZELIUS⁸. Le terme reste cependant présent dans le vocabulaire usuel des chimistes de la période qui nous concerne. Le cas de DEVILLE le montre⁹, comme les publications de BERTHELOT et Léon PÉAN DE SAINT-GILLES (1832–1863) concernant des travaux sur les « éthers » au début des années 1860 dont les titres commencent par « Recherches sur les affinités »¹⁰. Dans les publications de ces chimistes du milieu du XIX^e siècle, l'abandon du terme n'est donc que progressif et exprime la tendance de corps à réagir les uns avec les autres.

IV.1.2 L'équivalence entre travail et chaleur et l'ambiguïté croissante des concepts de force chimique et d'affinité

Dans les années 1840, les travaux de James Prescott JOULE et Julius Robert von MAYER (1814–1878) cherchent à établir la possibilité d'une *interconversion* entre grandeurs dans les phénomènes physiques¹¹. Par exemple, JOULE détermine l'expression de la chaleur dégagée par la circulation d'un courant électrique provoquée par différentes sources, pile ou machine électro-magnétique¹². De plus, apparaît l'idée que des phénomènes d'apparence très différents sont interconvertibles sans qu'il n'y ait un rapport de causalité unidirectionnel. GROVE est l'un de ceux qui explicite le plus cette idée à propos de l'affinité chimique. Dans un ouvrage de 1846, traduit en français en 1856 sous le titre *Corrélation des forces physiques*, il affirme ainsi que « les diverses affections de la matière qui constituent l'objet principal de la physique expérimentale, à savoir la chaleur, la lumière, l'électricité, le magnétisme, l'affinité chimique et le mouvement, sont corrélatives ou sont dans la dépendance mutuelle et réciproque l'une de l'autre ; qu'aucune d'elles, dans un sens absolu ne peut être la cause essentielle des autres ». Ou encore, en utilisant toujours le mot « force », il écrit à propos de l'affinité chimique qu'elle peut « par l'intermédiaire de l'électricité, être directement et quantitativement convertie en d'autres forces »¹³. Il relie enfin affinité et chaleur en indiquant qu'il n'y a pas d'exception à cette « proposition générale que les corps, en se combinant chimiquement, produisent de la chaleur »¹⁴. Cette réflexion est pour moi la principale raison pour laquelle SAINTE-CLAIRE DEVILLE citera GROVE dans ses exposés sur la dissociation car ce dernier est une référence dans le domaine des questions de « philosophie naturelle » concernant la chaleur¹⁵. D'autres recherches en France portent sur des comparaisons entre chaleur de réactions et travaux électriques produits par des

8. Voir le glossaire, à l'entrée [affinité*](#) électrique.

9. Par exemple, la publication [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856b] s'intitule « De quelques affinités spéciales ».

10. J'en parle à partir de la page 187.

11. [LOCQUENEUX 2009, p. 115], [GUEDJ 2000, p. 118-124].

12. Voir : [LOCQUENEUX 2009, p. 114-115]. Le physicien Émile VERDET, collègue de DEVILLE en donne une description en 1852 [VERDET 1852].

13. Ouvrage traduit par l'abbé MOIGNO et cité dans [GOUPIIL 1986, p. 311].

14. *Ibid.*, p. 312.

15. Il existe cependant des différences dans les idées manipulées par les deux hommes, notamment sur la matérialité de la chaleur, qui en 1860 semble encore assez présente chez DEVILLE. Voir l'analyse de Vangelis ANTZOULAROS [ANTZOULATOS 2016, p. 135]. Sur le terme « philosophie naturelle », M.-J. NYE en souligne la persistance et le fait que pour plusieurs épistémologues de la physique, on peut difficilement parler d'une discipline « rigoureuse et cohérente » avant la moitié du XIX^e siècle. Voir : [NYE 1993a, p. 37].

pires, par exemple ceux de François-Marie RAOULT (1830–1901)¹⁶. Il y a donc à la fin des années 1840 et dans les années 1850 beaucoup de réflexions sur la chaleur qui incitent les chimistes à abandonner l'idée du calorique comme substance et à considérer l'affinité comme une conséquence d'interconversions entre différentes « forces ».

Parallèlement, en mécanique, on assiste entre la fin du XVIII^e siècle et le début du XIX^e siècle à un intérêt croissant pour la force développée par les machines dans le contexte des mutations industrielles liées à la machine à vapeur et à la mécanisation¹⁷. Mais toutes ces grandeurs susceptibles d'interconversions ne sont pas désignées par un vocabulaire homogène. Pour la plupart des auteurs, il s'agit de *forces**, proche de notre terme actuel d'énergie. Par exemple, la force vive désigne le produit de la masse par le vitesse au carré, c'est-à-dire le double de l'actuelle énergie cinétique¹⁸. Nicolas Léonard Sadi CARNOT et Émile CLAPEYRON (1799–1864) désignent par « puissance motrice » l'effort mécanique développé par une machine qu'en termes modernes nous appellerions *travail** tandis que ce dernier est utilisé par JOULE pour désigner la tâche d'une machine qui élève un poids d'une hauteur donnée¹⁹. Le mot *force* n'est donc pas à cette époque toujours rattaché à la mécanique newtonienne et dans le cadre de la chimie, lorsque BERZELIUS, par exemple, parle de *force catalytique** capable de réveiller les « affinité latentes » en 1839, il ne s'agit pas de force au sens de NEWTON. Plus généralement, les débats entre chimistes dans ces années 1830/1840 portant sur la force vitale ou la force catalytique ne font en toute vraisemblance pas référence à l'attraction newtonnienne mais à une idée proche de celle d'énergie si bien que l'usage du mot *force* va finir par être contesté en chimie²⁰.

Dans la perspective de cette thèse il faut retenir principalement qu'en 1850, ces réflexions ruinent définitivement la théorie du *calorique en tant que substance* et posent les outils théoriques pour envisager la chaleur comme une grandeur analogue au travail, la somme des deux représentant une *énergie*. Dans le domaine de la physique, ces idées conduisent aux travaux de « mécanique de la chaleur » de Rudolf Julius Emmanuel CLAUSIUS et William THOMSON (1822–1892), futur Lord Kelvin²¹. En chimie, les échanges de chaleurs sont progressivement

16. RAOULT occupe entre 1853 et le milieu des années 1860 des fonctions dans l'enseignement secondaire dans l'est de la France (Reims, Saint-Dié, Bar-le-Duc). Sa thèse, effectuée en relation avec Jules JAMIN, est présentée en 1863 à la Sorbonne. Il sera affecté à la Faculté des sciences de Grenoble en 1867. Voir : [NYE 1986, p. 98-102] et [VAN'T HOFF 1902, p. 969-970].

17. C'est le cas en France de Lazare CARNOT (1753–1823), Henri NAVIER (1785–1836), Gustave CORIOLIS (1792–1843) ou Jean-Victor PONCELET, polytechniciens. Un mouvement similaire s'opère en Angleterre, où l'on utilise de plus en plus le terme de *travail*, par exemple chez JOULE ou THOMSON [GUEDJ 2006, p. 31-33].

18. Cette notion provient de la philosophie naturelle de Gottfried Wilhelm LEIBNIZ (1646–1716) [LOCQUENEUX 2009, p. 105].

19. *Ibid.*, p. 115.

20. Sur l'idée de BERZÉLIUS : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 271]. Sur les arguments de GROVE, voir les pages 102 et 107. Sur les débats sur les forces : [*ibid.*, p. 271].

21. L'idée d'une *conservation* est exprimée dans un mémoire de 1847 de Hermann von HELMHOLTZ (1821–1894), *Sur la conservation de la force*. Il cherche à généraliser le théorème de l'énergie cinétique dans laquelle la chaleur est à la fois de la *force vive* (de l'énergie cinétique microscopique) et une *force de tension* (ou encore un travail de forces intérieures). Ces travaux peuvent être considérés comme préparatoires à la conservation de l'énergie [LOCQUENEUX 2009, p. 122]. CLAUSIUS publie ses premières réflexions dans le mémoire *Sur la force motrice de la chaleur* en 1850 en ayant recours au calcul différentiel. Pour une analyse détaillée, voir : [*ibid.*, p. 161-174]. Professeur à l'École polytechnique de Zürich [*ibid.*, p. 252], il considère que la chaleur absorbée par un corps se compose de trois parties : 1) la première accroît sa « chaleur libre », ce qui se traduit par une augmentation de température ; 2) la deuxième sert à fournir un travail à l'extérieur ; 3) la troisième sert à fournir un travail de forces internes moléculaires. Les deux dernières composantes correspondent à ce qui était appelé auparavant la *chaleur latente** qui n'a donc à ses yeux aucune existence. C'est ce type de bilan qui conduit à définir une grandeur d'état (une grandeur d'état dépend d'un petit nombre de paramètres d'états comme la température ou

interprétés par des travaux moléculaires. Les ambiguïtés sur les termes d'*affinité* et de *force* conduisent des chimistes comme DEVILLE à les rejeter. L'autre conséquence est que le concept de travail se distingue de celui de force et que la recherche des affinités est remplacée par celle d'un critère de réactivité sous forme d'un *travail chimique* sur lequel je reviens en page 230. DEVILLE va plutôt utiliser la notion de chaleur latente dans un premier temps.

IV.1.2.1 Rôle de l'appareillage dans l'affaiblissement du concept d'affinité

Selon moi, il y a également une relation entre le déclin du concept d'affinité et la profusion de nouveaux appareils dans les laboratoires de chimie permise par l'essor des fabricants d'instruments scientifiques, fait bien connu dans l'histoire des sciences de la fin du XVIII^e siècle et du début du XIX^e siècle. Le laboratoire de l'Arsenal de LAVOISIER²² illustre cette tendance avec Jean Nicolas FORTIN (1750–1831), Pierre-Bernard MÉGNIÉ²³ ou l'ingénieur Jean-Baptiste MEUSNIER²⁴. FORTIN est d'ailleurs un exemple de fabricant d'instruments certifié par l'Académie des sciences dans le cadre de la mise en place d'un corps des ingénieurs brevetés en instruments scientifiques créé en 1787 mais qui ne dure que quelques années. Selon Christine BLONDEL, ce corps éphémère traduit l'émergence en France et dans la deuxième moitié du XVIII^e siècle d'une véritable profession dont le rôle de médiateur entre communautés de savants se développera au XIX^e siècle²⁵. L'essor du commerce d'instruments scientifiques est également notable en Angleterre au début du XIX^e siècle. Des appareils chimiques sont par exemple présentés aux congrès de la [British Association for the Advancement of Sciences \(BAAS\)*](#) dans les années 1830 par John GRIFFIN, fondateur de l'entreprise d'instruments scientifiques *Griffin and Georges firm*²⁶. D'autres manufactures d'instruments émergent en Angleterre à la même époque : *Acuum, Knight, Button*²⁷. Par conséquent, une instrumentation de plus en plus fournie donne de nouvelles possibilités aux laboratoires à partir de la première moitié du XIX^e siècle.

Le lien avec la remise en cause de l'affinité se situe dans la possibilité offerte par ces instruments d'expérimenter l'interconversion entre grandeurs. Un exemple montrant le rôle des gestes et instruments dans cette phase de l'histoire des sciences physiques est indiqué dans les travaux d'Otto SIBUM sur les recherches de JOULE concernant la chaleur. SIBUM y analyse le rôle des savoirs gestuels du monde de la brasserie. Fils du brasseur Benjamin JOULE à Manchester, ayant reçu une éducation particulière en chimie avec DALTON, James JOULE bénéficie pour ses expériences des compétences propres aux brasseurs à mesurer finement des températures, ce qui, d'après SIBUM aurait énormément compté dans son questionnement et la réussite de ses expériences, d'ailleurs réalisées dans la brasserie²⁸. Le laboratoire de l'ENS est

la pression et sa variation ne dépend que des états initial et final de la transformation), l'énergie interne d'un corps, dont la variation dépend de la chaleur et du travail reçus par l'extérieur. CLAUSIUS n'emploie cependant pas ce terme avant 1865 [*ibid.*, p. 191]. Une deuxième grandeur d'état, l'*entropie** est définie à partir de 1854. THOMSON est le créateur du mot « énergie » en 1854 pour désigner une grandeur correspondant à la somme du travail et de la chaleur. Voir : [BARBEROUSSE 2002, p. 26] et [GUEDJ 2000].

22. En 1775, LAVOISIER est nommé commissaire à l'Administration des poudres et des salpêtres. Bénéficiant de locaux à l'Arsenal de Paris, il convertit une grande pièce en laboratoire [CROSLAND 2005, p. 244].

23. Ce fabricant d'instrument, appelé également MÉGNIÉ LE JEUNE, était associé à son frère Pierre MÉGNIÉ, fabricant d'instruments d'astronomie [BELHOSTE 2011].

24. NYE 1993a, p. 51.

25. BLONDEL 1997, p. 163.

26. NYE 1993a, p. 51.

27. TURNER 1983, p. 212.

28. SIBUM 1998, p. 762-774.

également bien équipé. Un inventaire non daté mais postérieur à 1850 mentionne la présence d'un **eudiomètre électrique*** de VOLTA, de deux électrophanes, d'une **bouteille de LEYDE ***, d'un **microscope***, d'un **goniomètre***²⁹. En général, ces instruments de laboratoire sont surtout des instruments électriques et optiques avec, en complément des exemples précédents, des électrolyseurs, des électromètres, des machines de FARADAY, des piles, des **polarimètres*** ou des **décolorimètres***³⁰. Du point de vue de la question de l'affinité, les appareils électriques représentent un moyen nouveau d'initier la transformation chimique et réciproquement, la possibilité de récupérer une « force électrique ». Le développement des piles, comme celle d'Alessandro VOLTA (1745–1827) à la fin du XVIII^e siècle constituée d'un empilement de disques de zinc et de cuivre, et des fabrications électrolytiques, en particulier celles du sodium, potassium, baryum, strontium et calcium à partir de 1807 par H. DAVY, en sont les exemples les plus connus³¹. De plus, GROVE rapproche chaleur et électricité en considérant la pile comme un appareil permettant d'illustrer la corrélation entre les forces naturelles³² et cherche à faire le lien entre effets de l'électricité et de la chaleur à propos du platine³³. Ces instruments permettent donc de tester concrètement des conversions entre grandeurs électriques et phénomènes chimiques et la nécessité de trouver un dénominateur commun à tous ces phénomènes encourage l'émergence du concept d'énergie en affaiblissant celui d'affinité même si pendant un temps on a tenté de lui donner une interprétation électrique³⁴. Dans les travaux de l'ENS sur la voie sèche, cet appareillage électrique est peu utilisé, mais il existe un savoir-faire en matière d'électrolyses en bain fondu. Par exemple, l'essai de fabrication de l'aluminium mentionné en page 59 ou l'électrolyse à haute température pour la production du silicium³⁵.

Les appareils optiques favorisent quant à eux la mise en place d'une approche métrologique nouvelle. Avec le polarimètre par exemple, il n'est plus nécessaire d'analyser chimiquement la matière pour suivre sa transformation. Permettant de mesurer le pouvoir de déviation de la direction de polarisation de la lumière de certaines substances dites « optiquement actives », cet instrument peut donner la mesure de la concentration d'une espèce dans un milieu en fonction du temps. Jean-Baptiste BIOT (1774–1862) conçoit et utilise un polarimètre à partir des années 1810 et énonce en 1812 les lois de la polarisation³⁶ et nous verrons que des études faisant intervenir le temps ont recours à partir des années 1850 à un suivi optique (voir la page 234). Le polarimètre ainsi que le **goniomètre*** sont par ailleurs des outils d'analyse en minéralogie.

Tous ces instruments impriment donc une tendance de fond incitant à concevoir de nouvelles expériences et à repenser les causes et le déroulement des réactions chimiques, ce qui pourrait expliquer que DEVILLE se soit appliqué à partir de 1860 à concevoir, néanmoins toujours avec un savoir-faire métallurgique, des appareils spécifiques pour l'étude de la dissociation, avec

29. [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Manuscrit 35].

30. Pour un descriptif détaillé de ces appareils, voir : [TURNER 1983, p. 188-225]. Voir aussi par exemple l'inventaire de 1822 du laboratoire de Charles DAUBENY (1795–1867) à l'université d'Oxford [ibid., p. 209].

31. On peut signaler aussi ces travaux de François-Marie RAOULT sur « l'endosmose électrique » montrant des phénomènes de diffusion provoqués par un courant électrique en 1853 [RAOULT 1853] ainsi que sa thèse commencée à cette période et terminée en 1863 portant sur la comparaison des chaleurs de réaction et de travaux électriques produits dans des piles [VAN'T HOFF 1902, p. 970].

32. SCOTT 1970-1980, p. 560.

33. Voir pages 102, 107 et : [GROVE 1847, p. 136-141].

34. Voir l'**affinité*** électrique selon BERZELIUS.

35. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857c, p. 69.

36. Les travaux de thèse de PASTEUR s'appuient également sur un polarimètre. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 190] et [ROSMORDUC 1984].

pour objectif de délaissier le concept d'affinité.

IV.1.3 Le choix du concept de chaleur latente par DEVILLE (1859-1860)

DEVILLE n'a pas dans un premier temps recours à la notion de travail mais à celle de chaleur latente tout en conservant l'usage du concept d'affinité, ce qui va évoluer ensuite³⁷. Quatre articles, publiés en 1860, montrent que sa réflexion s'oriente vers un parallèle entre les effets physiques de la chaleur et l'idée d'une *chaleur latente** associée à la combinaison chimique. Deux d'entre eux constituent les deux parties d'un Mémoire présenté devant l'Académie des sciences, « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques »³⁸, et les deux autres paraissent dans les *Archives de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève*³⁹, le premier étant la reproduction du mémoire précédent. Le deuxième, « Recherches sur la décomposition des corps par la chaleur et la dissociation », est une réflexion approfondie sur la pertinence du concept de *chaleur latente** en chimie. Je vais donc d'abord analyser une partie de son contenu puis j'évoquerai ensuite le Mémoire présenté devant l'Académie des sciences.

La chaleur latente, ou calorique latent, désigne, depuis les travaux de l'écosais Joseph BLACK (1728–1799) de la moitié du XVIII^e siècle, la chaleur, conçue à cette époque comme fluide impondérable, absorbée ou relâchée pendant un changement d'état. Dans l'article « Recherches sur la décomposition des corps par la chaleur et la dissociation »⁴⁰, DEVILLE approfondit la dissociation grâce à ce concept. Tout comme les *molécules intégrantes** d'un corps s'éloignent les unes des autres sous l'effet de la chaleur, ce qui explique la dilatation, les molécules élémentaires ou encore, constituantes⁴¹, sont susceptibles de s'éloigner progressivement selon lui jusqu'à une distance où « l'affinité cesse d'agir sur elle »⁴². Pour lui, la molécule intégrante d'un corps composé est une association de molécules constituantes séparées par un espace fini, maintenues entre elles par l'*affinité élective** tandis que la *cohésion** maintient entre elles les molécules intégrantes. La chaleur tend à affaiblir à la fois l'affinité et la cohésion⁴³. Ce schéma est assez classique à cette époque et a donc toujours recours à la notion d'affinité⁴⁴. L'idée nouvelle de DEVILLE est qu'il existe un état particulier, situé entre la température où le corps est encore stable et la température de décomposition complète, dans lequel les molécules élémentaires sont à « une distance comparable au rayon de la sphère d'activité de l'affinité »⁴⁵. Dans cet état dissocié, toute cause peut provoquer la séparation définitive des molécules élémentaires. L'exemple donné par DEVILLE est une comparaison entre les molécules constituantes de l'eau (hydrogène et oxygène), « libres malgré l'affinité » entre 1000°C et 2500°C tout comme les molécules intégrantes d'eau sont libres malgré la cohésion entre 0°C et 100°C, ce qui les rend disponibles à la vaporisation. Cette réflexion marque le début d'une

37. Il développe dans les « Leçons sur l'affinité » de 1867, la notion de travail pour faire le lien entre lois de mécanique de la chaleur et chimie [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 19]. Voir l'analyse de E. ANTZOULATOS [ANTZOULATOS 2016, p. 152].

38. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860c] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860b].

39. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860a], [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d].

40. *Ibid.*

41. Il assimile molécules élémentaires et constituantes, ce qui le distingue donc des « atomistes » comme je l'ai expliqué en page 99.

42. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d, p. 53.

43. *Ibid.*, p. 59.

44. Voir par exemple le traité : [PAYEN 1837, p. 26-32].

45. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d, p. 59.

analogie plus complète entre dissociation et changement d'état physique. Elle montre un point essentiel : DEVILLE n'entend pas du tout par *dissociation* une forme de séparation définitive des molécules en molécules plus petites. Il envisage une sorte d'état instable entre une molécule intégrante et ses molécules constituantes, graduel en fonction de la température. La raison pour laquelle il va critiquer l'usage du terme de dissociation par les atomistes apparaît ici, ces derniers la considérant comme une simple séparation des molécules. L'extrait suivant montre à quel point l'idée de DEVILLE à ce moment est éloignée d'un équilibre chimique tel qu'on l'entend actuellement et la difficulté de compréhension posée par un texte aussi éloigné des savoirs actuels :

En d'autres termes, à 0° la *cohésion* de l'eau a une valeur très rapprochée de son maximum : au dessus de 0° elle est nulle ou presque nulle : à 100° elle est négative. À 100° la stabilité de la vapeur d'eau est maximum jusqu'à 1000°, température à laquelle elle s'annule presque, et brusquement, dans la vapeur *dissociée* ; enfin, au-dessus de 2500°, elle est négative dans la vapeur décomposée ; les molécules constituantes se repoussent désormais comme si elles étaient de même nature ⁴⁶.

L'état de dissociation d'un corps correspond finalement pour DEVILLE au passage à un état particulier entre une molécule intégrante et ses molécules constituantes avec absorption de « chaleur latente de dissociation » ⁴⁷. Cette idée, affirmée et discutée dans cet article, vient donc compléter le concept de dissociation ⁴⁸.

Le mémoire en deux parties présenté devant l'Académie des sciences, « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques », montre quant à lui que DEVILLE cherche à partir de 1859 à engager un programme systématique de mesures pour montrer l'existence d'une chaleur latente dans les corps composés ⁴⁹. Il s'agit de mesurer l'augmentation de température ainsi que la contraction de volume lorsque deux liquides réagissent entre eux, ou bien, se dissolvent l'un dans l'autre et d'en déduire l'existence d'une chaleur latente accumulée pendant la réaction ⁵⁰. Bien qu'incorporées aux Leçons devant la SCP* de 1864, ces recherches sont bel et bien une

46. Cette citation est accompagnée d'assez longs développements complexes à comprendre à notre époque [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d, p. 62].

47. *Ibid.*, p. 61.

48. Elle ressemble à celles exprimées dans les travaux du début des années 1850 de Pierre-Antoine FAVRE, préparateur du cours de chimie générale au CNAM* d'Eugène PÉLIGOT (ces deux chercheurs ont par ailleurs été mis en évidence dans les réseaux de DEVILLE et DEBRAY (voir la section III.1.5.2)) et traduit un contexte global de réflexion sur la chaleur en relation avec l'ensemble des phénomènes de la nature. Au CNAM*, FAVRE rencontre Jean-Thiébaut SILBERMAN (1806–1865), préparateur du cours de physique et habile réalisateur d'instruments, avec qui il entreprend des recherches calorimétriques. Voir [ANTZOULATOS 2016, p. 71] et pour des biographies de FAVRE : [LEBLANC 1880], [WISNIAK 2010]. FAVRE utilise en 1853 la notion de *chaleur latente d'affinité*, postulant que l'affinité entre corps est proportionnelle à la chaleur dégagée lors des combinaisons chimiques [ANTZOULATOS 2016, p. 81]. On peut citer également les recherches de Jules RÉGNAULD, professeur à l'École supérieure de pharmacie de Paris (ESPP)* ayant présenté en 1855 à la Faculté des sciences de Paris une thèse cherchant à exprimer des affinités par des forces électro-motrices et à les relier à des *chaleurs latentes*. Sur RÉGNAULD : [En ligne : *Société d'histoire de la pharmacie p. d.*, Jules-Antoine Régnault (1820-1895), consulté en avril 2016].

49. La liste complète des publications de DEVILLE peut-être consultée dans : [PAQUOT 1986, p. 241-262]. Les deux publications évoquées ont : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860c] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860b]. Le début de ces recherches figure dans : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier n°6, 1858-1859, Ms 12].

50. La liste des couples de liquides étudiés citée en 1864 est la suivante : eau/acide sulfurique, acide sulfurique/soude, eau/alcool, eau/acide acétique, eau/acide formique avec des proportions variables [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 266]. Une analyse de ces travaux figure dans [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 143].

impasse en raison du nombre considérable d'expériences à réaliser et de leur longue durée⁵¹. De plus, elles présentent parfois des difficultés d'interprétation⁵². Le plus important pour ma problématique est que ce recours à la chaleur latente correspond à l'idée d'une analogie avec le changement d'état physique que DEVILLE décide de développer. Sa démarche ultérieure sera analysée à partir de la page 129.

IV.2 L'assise technique du laboratoire de l'ENS

IV.2.1 Augmentation des moyens techniques et humains au laboratoire de l'ENS

Les signes d'un changement d'activité dans les cahiers de laboratoire Avant tout, il faut refaire un point sur la situation du laboratoire de l'ENS* au début des années 1860 qui explique en partie le succès de ces travaux. En effet la grande productivité du laboratoire et les moyens matériels et humains dont il dispose désormais laissent du temps à DEVILLE. Un premier élément qui permet d'en juger est l'émergence fréquente dans les cahiers de laboratoire des expériences de dissociation parmi d'autres études en cours comme si DEVILLE avait le loisir de s'y consacrer. Il en résulte un changement de présentation des cahiers à la fin du fascicule 1858/1859⁵³. Jusqu'alors plutôt rédigés comme des registres d'analyse, ceux-ci deviennent plus variés dans leur contenu : on y trouve des croquis de montages dont je vais donner des exemples ensuite, des étalonnages et des essais divers. Par exemple, dans le cahier daté de 1861/1862 figure un « jaugeage d'un manomètre dans l'eudiomètre »⁵⁴ ou la mention d'un baromètre ALVERGNIAT à propos d'expériences sur les densités⁵⁵. On trouve également une discussion sur l'erreur d'une mesure de température⁵⁶ puis un autre jaugeage d'un manomètre⁵⁷. Dans le cahier 1863-1866, ces opérations d'étalonnage s'étendent à des fours⁵⁸ ou à des calorimètres⁵⁹. Les tableaux d'essais sur les fours, en particulier, sont nombreux, très fournis (voir la figure IV.1) et indiquent une entreprise de caractérisation systématique de leur fonctionnement. Concernant les mesures de pression au début des années 1860, il n'est pas surprenant de voir ces étalonnages apparaître en relation avec les densités car ce domaine de la chimie fait l'objet depuis le début du XIX^e siècle d'une investigation basée sur la mesure⁶⁰. DEVILLE et

51. DEVILLE signale ce grand nombre d'expériences en note de bas de page [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860c, p. 534].

52. DEVILLE l'indique lui-même en 1864 pour le cas du mélange de la soude et de l'acide sulfurique [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 268] et L. MÉDARD et H. TACHOIRE signalent une hypothèse contestable dans le raisonnement, à savoir l'assimilation de la contraction due à la réaction chimique à celle d'une contraction thermique. Voir : [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 144].

53. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°6-Manuscrit 12].

54. [*ibid.*, Cahier n°8, Manuscrit 14, feuille 227]. Je n'identifie pas clairement le rôle de ce jaugeage et de cette configuration d'un manomètre qui serait dans un eudiomètre.

55. ALVERGNIAT est un fabricant d'instruments sur lequel je reviens en page 199. Cet étalonnage est en lien avec la dilatation de l'iode dans la vapeur de soufre [*ibid.*, Cahier n°8, Manuscrit 14, feuille 211].

56. Expérience avec le dioxyde de carbone « 0,5 correspond à 4 mill - de sorte que l'erreur sur l'évaluation de la température est de 0,2°C » [*ibid.*, Cahier 8, Manuscrit 14, feuille 259].

57. [*ibid.*, Cahier n°8, Manuscrit 14, feuilles 269 à 271].

58. [*ibid.*, Cahier n°9, Manuscrit 15, feuilles 20 à 30].

59. [*ibid.*, Cahier n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuille 136]. On pourrait ajouter des mesures de dilatation comparée de l'air et de l'ammoniac [*ibid.*, Cahier n°10 (1866-1867), manuscrit 16, feuille 18].

60. Voir l'encadré donné en figure III.21.

Four à réaction chauffé au bois - Planchet n° 84
sans régulateur - temp. n° 37

	ht. bar.	ht. bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.	de bar.						
1	3	-38.14	10.38	744.00	11.7	10.3	11.0	0.8	-38.04	742.52	687.48	742.92					
2	3	-38.38	10.37	744	11.1	10.3	11.5	1.8	38.38	742.52	702.20	744.32					
3	3	-38.16	10.9	744	11.1	10.3	11.5	1.0	-38.09	742.52	702.43	742.52					
4	3	-31.62	10.9	744	11.1	10.3	11.5	1.0	-31.50	742.52	710.96	742.52					
5	2	-22.58	10.03	744	11.1	10.3	11.9	1.5	-22.53	742.52	719.00	744.02					
6	5	-17.92	11.2	744	11.1	10.8	11.1	2.5	-17.88	742.52	724.64	744.02					
7	5	-11.92	11.7	743.90	11.5	10.7	11.6	3.2	-11.89	742.56	730.47	744.56					
8	3	0	11.4	743.80	11.5	10.8	13.3	7.7	0	742.26	742.26	749.94					
9	4	0	11.5	743.77	11.5	10.8	13.1	7.2	0	742.22	742.22	749.40					
10	5	0	11.6	743.77	11.5	10.8	13.	8	0	742.22	742.22	750.20					
11	1	-17.0	10.48	745.72	10.8	9.8	11.9	0°	-17.1								
12	1	-16.52	10.43	745.52	10.8	9.8	11.9	0°	-17.1								

FIGURE IV.1 – Tableau d’essais sur un four du laboratoire de l’ENS (1863 ou 1864) [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier n°9, Manuscrit 15]

TROOST ne font donc ici que poursuivre une ancienne pratique métrologique. En revanche, le soin particulier apporté aux fours traduit une intention nouvelle liée aux très hautes températures. Au laboratoire, du temps est donc libéré pour résoudre des problèmes moins routiniers que les analyses.

L’augmentation du nombre de collaborateurs Ce changement est dû en premier lieu à une équipe de collaborateurs qui s’étoffe progressivement à partir de la fin des années 1850 et qui permet à DEVILLE de déléguer des travaux. Aux quatre collaborateurs principaux, TROOST, CARON, DEBRAY et HAUTEFEUILLE, se rajoutent Georges LECHARTIER (1837–1903), agrégé-préparateur de 1861 à 1865⁶¹, Désiré GERNEZ, Louis GRANDEAU (1834–1911), Claude-Auguste LAMY (1820–1878) ou Émile FERNET (1829–1905)⁶². GRANDEAU travaille au laboratoire de l’ENS* de 1857 à 1868 comme préparateur libre où il a l’opportunité de développer des expériences de spectroscopie après un voyage à Heidelberg au laboratoire de BUNSEN pour sa thèse de chimie soutenue en 1862 sur l’analyse du rubidium et du « cæsium »⁶³. DEBRAY a en effet conçu une **lampe DRUMMOND***, adaptée à ce type de recherche (voir la page 84). GRANDEAU travaille aussi pour Claude BERNARD (1813–1878) au Collège de France, ce qui favorise les échanges entre grands laboratoires parisiens⁶⁴. LAMY, nommé en 1866 sur la chaire

61. LECHARTIER succède à BOULANGIER qui n’a été agrégé-préparateur que de 1860 à 1861 [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 8]. Il prépare une thèse sur les silicates au début des années 1860, est nommé ensuite à la Faculté des sciences de Rennes dont il deviendra le doyen en 1894 [En ligne : GALLON et BERNARD p. d., p. 7, consulté en juillet 2016], [GERNEZ 1894, p. 58].

62. Dans sa notice biographique, GERNEZ dénombre une trentaine collaborateurs principaux sur l’ensemble de la carrière de DEVILLE [ibid., p. 55-63]. Ceux que je cite dans cette section ont un rapport direct avec les études de voie sèche et la dissociation.

63. C’est l’orthographe du XIX^e siècle. On trouve aussi cæsium.

64. Originaire de Pont-à-mousson, il est titulaire d’une licence és sciences de la Sorbonne. Il est ensuite préparateur à l’École secondaire de médecine de Paris de 1855 à 1857, docteur de l’ESPP* en 1860, docteur en chimie

de chimie industrielle de l'ECAM* fréquente aussi le laboratoire de l'ENS entre 1864 et 1865, où il complète ses études spectroscopiques sur le thalium⁶⁵.

FERNET est un cas intéressant car il révèle des liens entre le laboratoire et les recherches de physiologie. Dans sa thèse de chimie physiologique de 1857, *Du rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gaz de la respiration*⁶⁶, il remercie DEVILLE car tous les travaux ont été effectués au laboratoire de l'ENS*, disposant des outils de chimie pneumatique pour les phénomènes liés aux gaz⁶⁷. Or, DEVILLE incorpore ensuite des arguments de physiologie à ses réflexions sur la dissociation et poursuit cette collaboration avec FERNET. En 1859, dans l'article « Sur les phénomènes de dissociation », présenté devant la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, DEVILLE indique que son « élève, FERNET, [étudie] la variabilité des éléments d'une matière organique répandue dans une quantité considérable d'eau » et que « les premiers résultats qu'il a obtenus semblent faire croire que l'extrême division de la matière organique produit une mobilité de composition dont la cause serait dans la dissociation par diffusion »⁶⁸. Ce type d'argument de physiologie sera repris dans les « Leçons sur la dissociation » de 1864. DEVILLE a donc la volonté au début des années 1860 d'étendre ses réflexions sur la réactivité chimique à tous les domaines, et pas seulement la voie sèche minéro-métallurgique même si, nous allons le voir, cette voie est celle qui, techniquement, permet d'avancer sur le sujet.

Dans sa notice biographique sur DEVILLE, GERNEZ livre une version idéalisée de ces collaborations mais qui montre une activité effervescente au laboratoire de l'ENS : « j'ai assisté alors au spectacle réconfortant donné par tous ces savants qui accouraient au laboratoire, sitôt leur tâche professionnelle remplie, reprenaient avec une ardeur entraînante les essais interrompus et, sans se gêner réciproquement, animés de la plus franche cordialité, travaillaient le sourire aux lèvres, à l'exemple du maître »⁶⁹. Il faut retenir de cette citation l'idée que la plupart des collaborateurs ne sont pas officiellement nommés au laboratoire mais viennent y chercher un lieu de travail, bien équipé, voire, une formation par la recherche. GERNEZ par exemple n'a vraiment manipulé au laboratoire de DEVILLE qu'à partir de 1866, année à partir de laquelle il est nommé dans un lycée parisien⁷⁰. Ancien élève de l'ENS entre 1855 et 1858, il a obtenu sa thèse *Recherches sur le pouvoir rotatoire des liquides actifs et de leurs vapeurs* en 1864 tout en étant agrégé-préparateur de PASTEUR entre 1860 et 1864⁷¹. La lecture de sa notice nécrologique sur DEVILLE montre à quel point il vénère ce dernier⁷². L'essor du laboratoire repose donc beaucoup sur des ressources matérielles offertes à tous ceux qui y travaillent⁷³. La

en 1862. Voir : [KNITTEL et ROLLET 2016], [LE GARS 2007, p. 45] et [GERNEZ 1894, p. 60].

65. Sur LAMY voir la notice biographique [D. LAMY 2008] et la nécrologie [DEBRAY et VIOLETTE 1878].

66. Voir : [FERNET 1858].

67. Il utilise en particulier un appareil de préparation d'azote mis au point par DEVILLE pour des études sur les carbonates en 1851 (voir la page 52). FERNET cite cet appareil dans : [ibid., p. 179-180].

68. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 275.

69. GERNEZ 1894, p. 57.

70. Ibid., p. 57.

71. Sur GERNEZ : [Document d'archive en ligne : *Désiré Gernez (1834-1910) - Fonds d'archives p. d.*, consulté en juin 2016] et [Document d'archive en ligne : *Base de données Léonore-Dossiers de légion d'honneur p. d.*, Dossier LH/1124/44-Désiré Jean-Baptiste GERNEZ, consulté en janvier 2016].

72. Virginie FONTENEAU montre que GERNEZ est pour plusieurs années l'un des individus d'un réseau de chimistes centré sur l'ENS et sur lequel DUMAS s'appuie pour la réorganisation des enseignements de chimie à l'ECAM* en 1873 où il obtient la chaire de chimie générale [FONTENEAU 2016-2017, p. 111].

73. La compétence du laboratoire en spectroscopie entre 1858 et 1868 par exemple a été relevée par Stéphane LE GARS à propos de l'astronomie physique [LE GARS 2007, p. 45].

figure IV.2 résume les collaborations de DEVILLE entre 1862 et 1866, c'est-à-dire les années où il est le plus productif pour les montages de dissociation. Elle montre qu'il sait s'entourer de nombreux collaborateurs. Le rôle de chacun d'eux va apparaître dans l'analyse des appareils ci-après ou vient d'être précisé. Jean-Charles de MARIGNAC (1817–1894), ancien élève de l'École Polytechnique admis au titre de citoyen de Genève, ancien élève de l'EMP*, échange par courrier avec DEVILLE en 1865 sur des questions minéralogiques⁷⁴. Quant à Leopold von PEBAL (1826–1887), chimiste autrichien, il se rapproche du laboratoire de l'ENS en 1865 à propos d'un appareil destiné à discuter le problème des densités anormales (voir la page 208). HAUTEFEUILLE n'est pas sur le réseau car il n'apparaît pas directement dans les travaux de dissociation avant 1867 mais il est toujours actif au laboratoire⁷⁵.

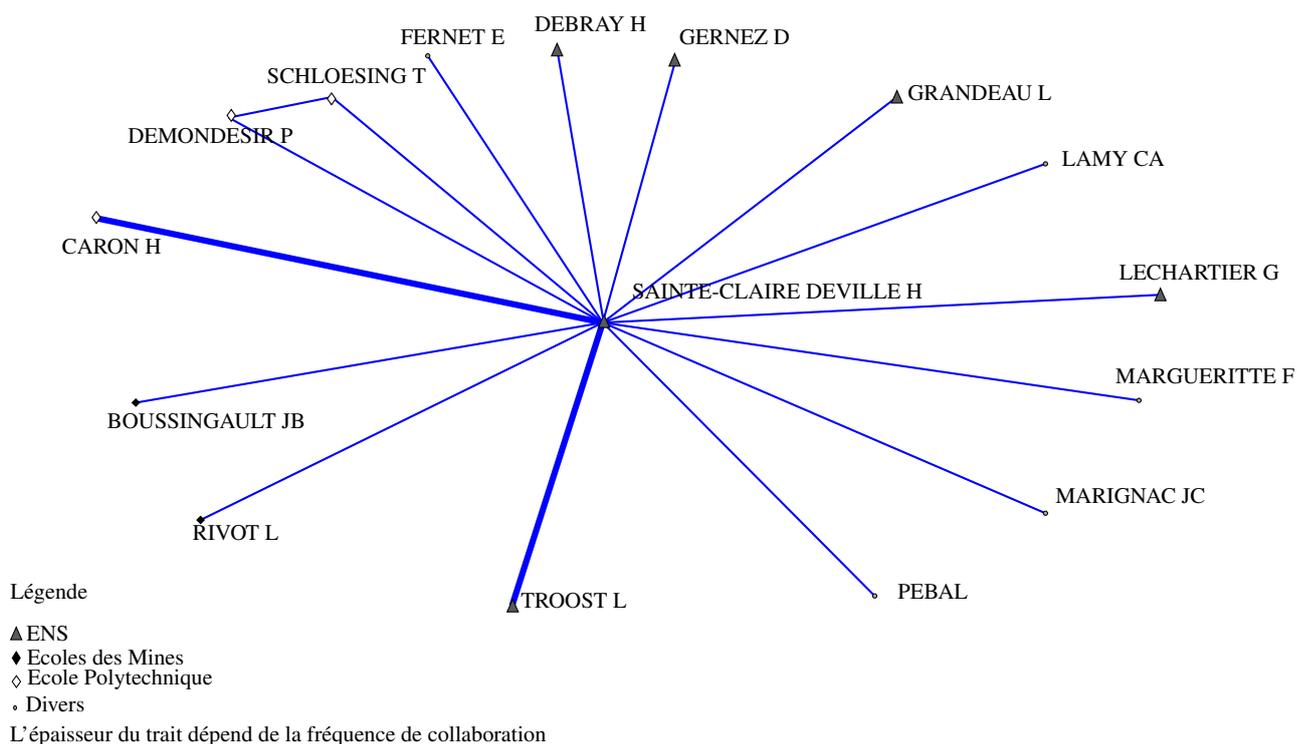


FIGURE IV.2 – Représentation des collaborations de DEVILLE entre 1862 et 1866 sous forme d'un réseau égocentré

L'essor du laboratoire au début des années 1860 favorable aux recherches sur la dissociation La reconnaissance internationale du laboratoire acquise grâce aux travaux métallurgiques (voir la page 127), en fait un lieu de référence pour les techniques de hautes températures. DEVILLE commence alors à compter dans le monde de la chimie. Il est ainsi sollicité en 1865 par DUMAS pour la chaire de chimie industrielle de l'ECAM* mais décline pour raison de santé⁷⁶. Le laboratoire de l'ENS est finalement, avec les différents personnels payés par l'État dont il dispose et ses moyens matériels, en train de devenir un modèle de laboratoire de recherche capable de travailler sur la réactivité chimique. Les travaux sur la dissociation peuvent donc s'y développer. Trois autres facteurs agissent en ce sens. Premièrement, comme nous l'avons déjà

74. [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Courrier du 1 juillet 1865, II, 144]. Sur MARIGNAC : [GRIMAUX 1895].

75. Voir la page 255.

76. Sur cet épisode, voir : [FONTENEAU 2016-2017, p. 10]. Peut-être est-ce le début de problèmes liés aux intoxications aux vapeurs d'osmium.

vu, le concept permet d'expliquer un grand nombre d'opérations minéro-métallurgiques toujours pratiquées au laboratoire après 1860 et qui attirent l'attention de métallurgistes comme Louis CAILLETET (1832–1913) ou Frédéric MARGUERITTE (1824–1891), qui eux aussi deviendront des collaborateurs de DEVILLE⁷⁷. Deuxièmement, les recherches entreprises avec TROOST sur les mesures de densités à très haute température engagent le laboratoire dans des controverses avec les atomistes qui obligent à préciser le concept. Commencées dès 1860, ces dernières provoquent la désapprobation de DEVILLE. Cependant, elles assurent le succès du concept de dissociation comme le montre une note de bas de page d'une leçon de 1863 de WURTZ devant la SCP*⁷⁸. Enfin, l'idée de l'analogie avec le changement d'état est cohérente avec les nouvelles réflexions sur la chaleur (voir la section IV.1.2). Ainsi, en s'inscrivant avec succès dans ce type de réflexion, DEVILLE est assuré de gagner en autorité dans le monde scientifique. Il décide donc d'engager plusieurs études sur le sujet en abandonnant le programme de mesure des chaleurs latentes de contraction (voir la page 120) pour un retour à des appareils d'inspiration minéro-métallurgiques.

IV.2.2 La réputation croissante du laboratoire hors des cercles experts grâce à l'appareillage

En complément de l'augmentation des moyens matériels et humains, le laboratoire de l'ENS bénéficie dans les années 1860 d'un gain de réputation dans plusieurs types de cercles sociaux, s'inscrivant ainsi dans plusieurs tendances de cette époque concernant la diffusion de la science.

Un laboratoire médiatique Les appareils mis au point au laboratoire de l'ENS vont devenir célèbres et leur impact dans les milieux non experts y est pour beaucoup. Dans *Genèse et développement d'un fait scientifique*, Ludwik FLECK souligne l'importance de ces cercles dans le développement de la science moderne⁷⁹. Formés des amateurs éclairés ou du public, ils assurent la diffusion d'une science populaire qui procède par simplification de la science experte en produisant des représentations du monde plus facilement exposables. En retour, ces éléments de science populaire peuvent être réincorporés et travaillés dans la science experte. L'histoire des appareils de dissociation du laboratoire de l'ENS* prend place effectivement en partie également dans l'opinion publique, ce qui est un indicateur à la fois du succès de l'approche de la dissociation et d'un soin que DEVILLE accorde à faire reconnaître ses travaux à l'extérieur des cercles experts.

Au cours des années 1860, le laboratoire de l'ENS* devient pour plusieurs années, dans l'opinion publique, un lieu célèbre pour la métallurgie, la minéralogie et les hautes températures comme le montre un article du magazine illustré *Le magasin pittoresque* de 1870 le présentant comme l'un des « plus beaux et plus vastes » de Paris, « véritable arsenal de travaux et de découvertes » d'où sortent les « applications de l'industrie »⁸⁰. Témoignent encore de cette renommée

77. Voir la page 162.

78. WURTZ indique que DEVILLE a proposé d'utiliser cette « heureuse expression [la dissociation] pour caractériser cette disjonction passagère que subissent certains corps composés, à des températures élevées, en éléments tous prêts à se combiner de nouveau lorsque la température s'abaisse ». Il signale que dans la première acception, le terme « était à peu près synonyme de décomposition » et qu'ensuite, DEVILLE a mis en évidence la dépendance du phénomène avec la température [WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 75].

79. FLECK 1935 (trad. 2008), p. 197-204.

80. « Le laboratoire de chimie de l'École normale » 1870, p. 348.

grand public une illustration de la visite du président Louis Adolphe THIERS et de ses ministres en 1873 pour assister à la fusion d'un alliage platine-iridium pour la règle étalon⁸¹ ou les deux tableaux du peintre Léon LHERMITTE représentant une leçon de chimie sur l'aluminium donnée en 1878 en présence de DEBRAY, TROOST, HAUTEFEUILLE et d'autres collaborateurs du laboratoire (voir figure IV.3)⁸². Le laboratoire de l'ENS* et son directeur DEVILLE incarnent donc finalement un lieu et un personnage *médiatiques*. Ils éveillent la curiosité des magazines illustrés, destinés au grand public et apparus en France sous la Monarchie de Juillet⁸³. Les appareils permettent en effet des expériences spectaculaires donnant à voir des phénomènes nouveaux et transmettant l'image d'un laboratoire moderne dans l'opinion publique.



Tableau du peintre L'HERMITE d'une scène située en 1878 (peint en 1890; les noms ont été rajoutés)



Visite du président Louis Adolphe THIERS en 1873 pour une démonstration de fusion d'un alliage platine/iridium

FIGURE IV.3 – Tableau et illustration de DEVILLE se livrant à des monstrosités publiques. À gauche, tableau de Léon LHERMITTE (décrit dans [RENAUX 2004, p. 92-93]); gravure de droite : voir [CHASTON 1981, p. 126]

Sociétés savantes et expositions universelles Cette promotion est également assurée dans différents milieux intermédiaires entre science experte et grand public. Au plus près du laboratoire se trouvent d'abord les sociétés savantes puis les expositions universelles. DEVILLE est très présent dans les sociétés savantes à commencer par l'Académie des sciences sous le patronage de DUMAS et THENARD⁸⁴. La SCP* en deuxième lieu permet l'ascension professionnelle de DEVILLE grâce aux leçons qu'il y donne⁸⁵. Fondée en 1857 à l'imitation de la *Chemical Society* anglaise⁸⁶ par trois jeunes chimistes peu connus, ARNAUDON, COLLINET et UBALDINI

81. On peut trouver cette gravure dans [CHASTON 1981, p. 126]. Cette visite se situerait en 1873 d'après : [PAQUOT 2004, p. 63].

82. Ces deux tableaux se trouvent maintenant à la bibliothèque de chimie de l'ENS* et la Société chimique de Paris [RENAUX 2004, p. 92-93].

83. Sur l'histoire de ces magazines illustrés, voir : [En ligne : AURENCHÉ 2012, consulté en juin 2016].

84. Voir à ce sujet les conditions de lancement des travaux sur l'aluminium par exemple (voir la page 58) ou la présentation des cristaux d'acide nitrique anhydre à l'Académie des sciences par DUMAS (voir la page 48).

85. « Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860 (ed. 1861)]; « Leçons sur la dissociation professées devant la société chimique » (analysée en détail à partir de la page 152) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed. 1866)]; « Leçons sur l'affinité professée devant la société chimique »; [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869)].

86. La *Chemical Society* a été fondée en 1841.

qui se réunissent une fois par semaine dans un café parisien situé Cour du Commerce, la SCP* change en peu de temps deux fois de président. Le troisième, Aimé GIRARD (1830–1898), est passé au laboratoire de DUMAS puis a été nommé conservateur des collections de chimie et de minéralogie à l'École Polytechnique en 1858⁸⁷. Le chimiste et docteur en médecine Gustave QUENEVILLE (1810–1889), fondateur de la *Revue scientifique*, parle d'un coup d'état en décembre 1858 lorsque DEVILLE, PASTEUR, CAHOURS notamment sont admis à la Société et que DUMAS est élu président par acclamation, avec PASTEUR et CAHOURS comme vice-présidents⁸⁸. Ce « coup d'état » intervient un mois après le début de la publication des premiers organes de communication de la SCP*, les *Répertoires de chimie appliquée* et les *Répertoires de chimie pure*, ces derniers étant rédigés par WURTZ⁸⁹. DEVILLE a alors l'opportunité de présenter ses travaux dans les Leçons devant la Société⁹⁰ qui participent ainsi à leur diffusion. En troisième lieu, la SEIN* accueille régulièrement dans son bulletin à partir de 1854 plusieurs articles de DEVILLE. Présidée de 1801 à 1832 par Jean-Antoine CHAPTAL (1756–1832), son fondateur, puis par THENARD entre 1832 et 1845 et enfin DUMAS entre 1845 et 1884, elle se propose de promouvoir l'innovation technique et industrielle en lui faisant bénéficier de résultats de travaux scientifiques. Il n'est ainsi pas étonnant que DEVILLE, bien que non adhérent, cherche régulièrement à répondre à des prix proposés par la SEIN*, étant donné le soutien que lui apportent THENARD et DUMAS. J'ai précédemment montré que cette volonté de sa part est un facteur de rapprochement avec le milieu des professeurs des Mines (voir la page 90). En 1857, il présente directement ses travaux sur l'aluminium au cours d'une séance spéciale, organisée par DUMAS et reçoit en 1870 la grande médaille annuelle de la SEIN* à l'effigie de LAVOISIER⁹¹. Ces sociétés sont importantes dans la mesure où elles donnent une grande visibilité aux réalisations matérielles et aux travaux du laboratoire de l'ENS dans le monde savant. À partir de 1856, les travaux sur l'aluminium apportent à DEVILLE une renommée internationale et lui permettent de se lier également à des sociétés savantes étrangères. Il est accueilli au mois de mars à la *Royal Institution* par FARADAY notamment puis est nommé membre correspondant de l'Académie de Göttingen en novembre grâce à WÖHLER à qui il rend visite en octobre⁹².

Enfin les expositions universelles comme celle de Paris, en 1855, où des lingots d'aluminium et quelques objets sont exposés parmi les produits de la Manufacture de Sèvres, sont un autre moyen de faire connaître le laboratoire à la fois au grand public et aux milieux savants⁹³. Vitrites industrielles des pays exposants, ces expositions ont commencé à Londres en 1851. Celle de 1855, où DEVILLE aurait fait la connaissance de Michael FARADAY⁹⁴, est la deuxième. Celle de 1862, à Londres, fait monter DEVILLE en grade en le choisissant comme expert de la section française du Jury international de l'Exposition⁹⁵. Il rédige un rapport sur

87. Sur les débuts de la SCP*, voir : [LESTEL 2008c] et [BLONDEL-MÉGRELIS 2007]. Sur GIRARD : [FAUQUE 2008a].

88. D'autres chimistes sont admis : Mateu ORFILA et Pierre-Paul DÉHÉRAIN (1830–1902) [LESTEL 2008c, p. XI].

89. [ibid., p. XV]. Je reviens sur WURTZ en page 200.

90. La SCP s'était donnée pour objectif dès sa création à la fin des années 1850 d'informer sur les avancées de la chimie. Voir [ibid., p. XV].

91. Sur la SEIN, voir : [BENOIT 2004]. L'éloge de DUMAS sur les frères DEVILLE sera également publié dans le bulletin de la SEIN en 1884.

92. PAQUOT 1986, p. 47-48.

93. Voir : [CHEVALIER 1862, p. 104]. C. PAQUOT fait également un inventaire des différents objets fabriqués en aluminium [PAQUOT 1999]. Voir aussi [BOURGARIT et PLATEAU 2005].

94. PAQUOT 1999, p. 1170.

95. Voir encadré rédigé par J. PLATEAU à propos de l'article sur l'aluminium écrit par DEVILLE dans le cata-

l'industrie de l'aluminium indiquant la présence de produits de la compagnie Paul MORIN et de celle de H. MERLE. Les frères BELL, métallurgistes anglais produisant de l'aluminium (voir la page 66), exposent également⁹⁶. Suite à l'exposition universelle de 1867 à Paris, un Comité des poids, mesures et monnaies est créé puis une commission française commence des travaux en 1869 conduisant DEVILLE à s'engager dans la fabrication d'un mètre-étalon en alliage de platine et d'iridium⁹⁷.

Des appareils destinés à la monstration Dans ces mécanismes de diffusion de la science, le pouvoir de monstration des appareils est largement exploité. Cet usage apparaît d'abord en cours, où des expériences ne servent pas uniquement à son illustration mais aussi à donner un spectacle expérimental. Le tableau de L'HERMITTE montrant DEVILLE réalisant une expérience en amphithéâtre l'illustre (voir la figure IV.3). Dans les *Leçons devant la Société chimique* concernant la dissociation⁹⁸, le procédé narratif donne également au lecteur l'impression que les appareils sont présents lors de l'exposé. Je n'ai cependant pu le vérifier. Les professeurs de chimie de cette époque pratiquent abondamment l'expérience en amphithéâtre, particulièrement quand ils ont été à l'école de DUMAS qui professe dans son cours de philosophie chimique au Collège de France que la méthode commune aux anciens et actuels chimistes est « la foi la plus complète dans le témoignage des sens ». La méthode des chimistes, nous dit-il, « c'est une confiance sans bornes accordée à l'expérience ; c'est une aveugle soumission à la puissance des faits. Anciens ou modernes, les chimistes veulent voir avec les yeux du corps avant d'employer ceux de l'esprit ; ils veulent faire des théories pour les faits, et non chercher des faits pour les théories préconçues »⁹⁹. DUMAS a ainsi l'habitude des expériences spectaculaires en amphithéâtre comme l'extinction d'une flamme de bougie par soufflage avec ... un mélange tonnant¹⁰⁰ ! Parmi les appareils utilisés en cours par DEVILLE, on dénombre les tubes concentriques permettant l'*endosmose** (voir la page 129) (« expérience de cours très frappante et très instructive »)¹⁰¹ ou les propriétés d'émission de lumière du magnésium dans une flamme (« expérience de cours très brillante »)¹⁰². Les études de flammes (voir la page 135) expriment aussi le choix d'un objet de curiosité associant un pouvoir de fascination à une situation dangereuse.

Ce pouvoir de monstration est également exploité dans les réunions mondaines du dimanche après-midi au laboratoire de l'ENS rassemblant intellectuels ou hommes de pouvoir parisiens auxquels se joignent d'autres savants venant prendre connaissance des découvertes du laboratoire. Au cours des dix premières années, et même après certainement, DEVILLE y vit littéralement¹⁰³. Il y déjeune souvent sur un coin de table¹⁰⁴ et y convie le dimanche toute une société parisienne constituée d'universitaires, de médecins, d'industriels ou d'hommes politiques de-

logue de l'exposition universelle de 1862 : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1862].

96. CHEVALIER 1862, p. 107.

97. Cet épisode est retracé dans : [PAQUOT 2004, p. 62-63].

98. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866).

99. DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 4.

100. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 885.

101. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 307.

102. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et H. CARON 1863, p. 345.

103. Le temps que DEVILLE passe à son laboratoire a été évoqué à propos des méthodes d'analyse minérales (voir la page 54). Ces heures passées à la paillasse vont finir par lui causer des problèmes de santé. L'un de ses aides dont je n'ai pas retrouvé le nom serait même décédé d'un empoisonnement à l'acide osmique [PAQUOT 2004, p. 63].

104. *Ibid.*, p. 68.

vant lesquels il reproduit des expériences¹⁰⁵. L'EMP* y est bien représentée avec Louis LE CHATELIER, parfois accompagné de son fils Henry¹⁰⁶, DAUBRÉE à partir des années 1860 ainsi que son prédécesseur à l'EMP* DE SÉNARMONT¹⁰⁷. C. PAQUOT mentionne également des démonstrations de fabrication de l'aluminium en 1854 en présence de BOUSSINGAULT, PELOUZE, PÉLIGOT, RÉGNAULT¹⁰⁸.

Toutes ces opérations de monstration matérielle participent à la diffusion des travaux du laboratoire qui, en passant d'abord par des sociétés savantes, les expositions universelles et les cercles mondains finissent par marquer le grand public. DEVILLE exploite largement cette dimension pour faire connaître les travaux et les appareils que je vais analyser en détails maintenant.

IV.3 Rôle des appareils dans la structuration du cadre conceptuel (1861-1865)

Il s'agit maintenant de montrer comment les appareils mis au point dans cette période font preuve pour énoncer des faits en complément de ceux de 1857 (voir la page 99) et comment le cadre conceptuel de la dissociation s'enrichit avec le concept de *tension de dissociation*.

IV.3.1 Des appareils d'inspiration minéro-métallurgique

IV.3.1.1 Parois perméables et dissociation de l'eau

Les appareils destinés à l'étude de la dissociation sont dans l'ensemble ouverts. Le premier d'entre eux consiste en deux tubes concentriques, celui situé à l'intérieur étant constitué d'une terre poreuse et l'autre, plus court, d'une porcelaine vernissée parfaitement étanche aux gaz (voir page 131 pour l'explication de cette technique). Chaque tube est fermé par des bouchons. Le tube poreux intérieur traverse ceux du tube en porcelaine et des tubes fins en verre permettent de faire circuler des gaz dans l'espace annulaire. L'ensemble peut être placé dans un fourneau à charbons donnant des températures de 1100 à 1300°C (voir figure IV.4). La publication sur ce dispositif, « Sur le phénomène de la dissociation de l'eau », parue dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, date de 1863¹⁰⁹ mais on trouve trace de ces recherches dans un cahier de laboratoire daté de 1861/1862¹¹⁰. DEVILLE a donc vraisemblablement initié ces expériences à compter de 1861.

Dans cet article, il commence par préciser le phénomène susceptible de se produire à travers le tube poreux seul en l'absence de toute réaction chimique : l'*endosmose**. Par exemple, si de l'hydrogène circule, on recueille à l'extrémité sortante de l'air qui a donc traversé la paroi

105. [GERNEZ 1894, p. 10], [PAQUOT 2004, p. 68].

106. H. LE CHATELIER indique dans un discours prononcé à son cinquantenaire scientifique que son père l'a initié aux mémoires de chimie de DEVILLE et DEBRAY et que cette connaissance lui a valu son succès au concours général et à l'examen d'entrée à l'École Polytechnique [LE CHATELIER 1922, p. 40].

107. Voir [BERTHELOT 1905, p. 12] et [J. BERTRAND 1863, p. 25]. DE SÉNARMONT est d'après cette notice biographique admis au laboratoire de l'ENS*. Il faisait donc certainement partie des invités du dimanche.

108. PAQUOT 1999, p. 1170.

109. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 196.

110. J'analyse cette partie du cahier en page 136. Les dates précises des travaux ne sont malheureusement que rarement reportées sur ce cahier [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8 (1861-1862), manuscrit 14, feuillets 128 à 136].

en remplaçant l'hydrogène¹¹¹. Quant au dispositif de tubes concentriques quant à lui, s'il est alimenté en hydrogène dans le tube intérieur et en acide carbonique dans l'espace annulaire, il libère de l'acide carbonique au centre et de l'hydrogène dans l'espace annulaire. Les deux gaz ont donc changé de lieu en traversant la paroi poreuse.

L'expérience de dissociation consiste ensuite à introduire de la vapeur d'eau dans le tube central et de l'acide carbonique dans l'espace annulaire. L'ensemble est porté à haute température et les gaz de sortie sont recueillis, lavés à la potasse pour éliminer l'acide carbonique, et conduits dans un **eudiomètre électrique***. L'étincelle déclenche une explosion caractéristique de la combinaison entre hydrogène et oxygène, ce qui démontre que l'eau a été séparée, et donc, d'après les phénomènes expliqués précédemment, que la paroi poreuse a séparé l'hydrogène de l'oxygène, les empêchant de se recombiner lors du refroidissement.

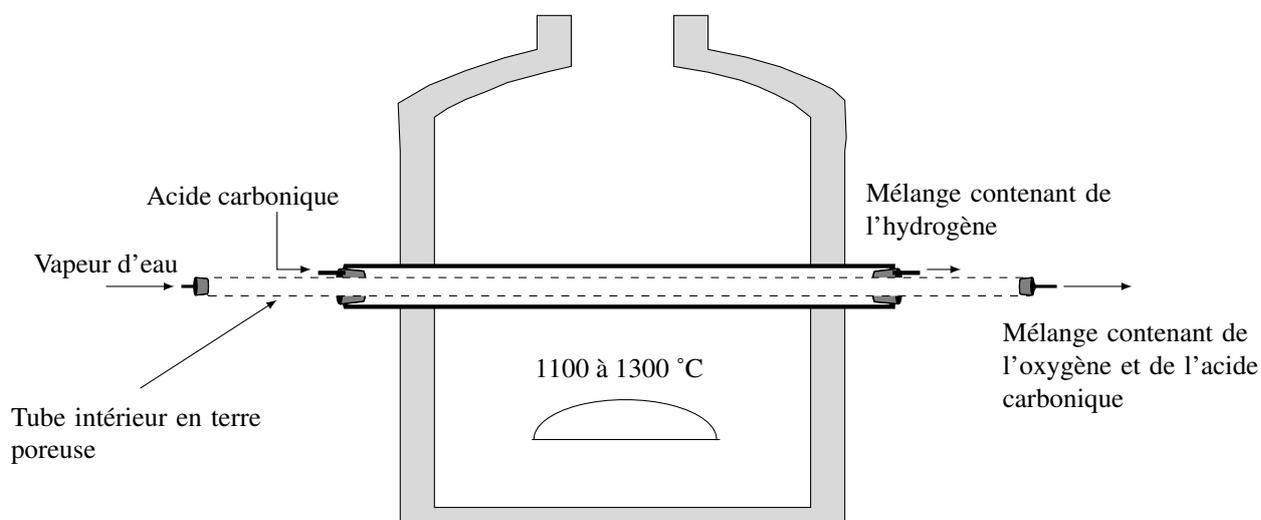


FIGURE IV.4 – Appareil pour mettre en évidence la dissociation de l'eau avec un tube poreux (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c])

La généalogie technique de cet appareil est instructive car elle montre qu'il est le résultat de la maîtrise d'une technique en essor à ce moment, celle de l'**endosmose***, en relation dans le cas de DEVILLE avec la minéro-métallurgie. Le terme d'*endosmose* est emprunté à Henri DUTROCHET (1776–1847), médecin et physiologiste ayant identifié à la fin des années 1820 les mécanismes de transfert de matière à travers les membranes biologiques¹¹². En lien avec ce sujet, DEVILLE cite les physiciens Jules JAMIN (1818–1886) et Thomas GRAHAM (1805–1869)¹¹³. Le premier, ancien élève de l'**ENS***, est professeur de physique à l'École polytechnique et travaille sur les corps poreux au début des années 1860¹¹⁴. Le deuxième, ancien étudiant de l'Université de Glasgow, élève de Thomas THOMSON (1773–1852), nommé au *University College* de Londres depuis le milieu des années 1830, est membre correspondant de l'Académie des sciences de France depuis 1847 et directeur de la Monnaie de Londres depuis 1854. Il a produit depuis les années 1830 des travaux sur les vitesses de **diffusion*** et d'**effusion*** de gaz, les phénomènes de diffusion à travers les corps poreux ou dans des tubes capillaires¹¹⁵.

111. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 195.

112. Voir l'éloge historique : [COSTE 1866].

113. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 196.

114. Voir sa leçon devant la **SCP*** : [JAMIN 1861 (ed. 1862)].

115. Notamment : la vitesse de diffusion est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité. Connus sous le nom **loi de GRAHAM***.

Il a ainsi montré que l'on pouvait séparer hydrogène et oxygène par différence de vitesse de diffusion ¹¹⁶.

Quant à DEVILLE, il est venu à ce sujet par des questions manufacturières et métallurgiques comme l'indique un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1861, « De l'influence qu'exercent les parois de certains vases sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent ». Il y fait le bilan de problèmes de porosité de matériaux observés dans les « laboratoires et l'industrie » et plus particulièrement depuis « près de dix ans dans [son] laboratoire de l'École normale » ¹¹⁷. Des récipients en terre ou en grès non vernis couramment utilisés deviennent perméables à l'hydrogène à haute température. Le même problème existe avec le **charbon de cornue***, sous-produit de distillation de la houille, perméable à l'azote et aux gaz de combustion. DEVILLE fait le lien avec des défauts dans la préparation du gaz d'éclairage et la cémentation en métallurgie de l'acier, résultant du passage de gaz de combustion à travers les parois des récipients ¹¹⁸. Pour cerner cette question, il conçoit alors un appareil constitué d'un tube de terre poreuse traversée par un courant d'hydrogène et prolongé par un tube en verre recourbé et plongeant dans l'eau d'une cuve. En coupant brutalement la circulation du gaz, il est constaté que le niveau de l'eau remonte dans le tube en verre, traduisant une diminution de la quantité de gaz dans le dispositif. Le même phénomène se produit avec du gaz d'éclairage, plus lentement, mais est quasi-inexistant avec l'acide carbonique. Il y a donc, selon DEVILLE, une « aspiration [...] en rapport avec la densité [du] gaz ». En faisant circuler de l'hydrogène assez lentement, on constate au niveau de la sortie que de l'air a remplacé l'hydrogène. La même expérience conduite dans un foyer incandescent amène de l'acide carbonique et de l'azote, et ceci, même si une surpression est maintenue dans le tube ¹¹⁹.

Dans cette même publication, DEVILLE présente ensuite le dispositif des tubes concentriques décrit dans cette section mais en indiquant surtout qu'il permet de réaliser une « expérience saisissante » d'échange d'hydrogène et d'acide carbonique à travers la paroi. Il y indique également le moyen d'obtenir des tubes de porcelaine étanches en les enduisant d'une « légère couche de vernis fusible » ¹²⁰. Cet appareil à tubes concentriques n'a donc pas été initialement conçu pour la dissociation mais pour produire un phénomène spectaculaire de haute température basé sur l'endosmose que DEVILLE utilise d'ailleurs en cours ¹²¹. Son usage dans l'étude de la dissociation correspond donc à la reprise d'une technique.

Il est aussi utilisé dans d'autres contextes métallurgiques. Avec TROOST d'abord, DEVILLE évalue la perméabilité à l'hydrogène du fer et du platine à haute température. Ces travaux, publiés en 1863 dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, « Sur la perméabilité du fer à haute température » ¹²² et « De la mesure des températures élevées » ¹²³, auraient inspirés ceux de GRAHAM sur la perméabilité du platine à l'hydrogène en 1866 ouvrant la voie de l'étude des composés métal/hydrogène dans laquelle le laboratoire de l'ENS* restera présent ¹²⁴. D'autres

116. Sur GRAHAM, voir : [WISNIAK 2013b].

117. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861a, p. 525-526.

118. *Ibid.*, p. 526-527.

119. *Ibid.*, p. 525-526.

120. *Ibid.*, p. 526-527.

121. Voir le passage sur les expériences en amphithéâtre en page 128.

122. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863c.

123. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863b.

124. Voir : [DARLING et MECH 1958], [WISNIAK 2013b, p. 322]. Les cahiers de laboratoire de DEVILLE montrent ces essais avec des tubes de platine en mai 1863, par exemple : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier n°8, 1861-1862, manuscrit 14, 8 mai 1863, feuillet 196]. Ces réflexions sur la perméabilité des métaux restent

résultats obtenus avec LECHARTIER sur un appareil avec deux tubes concentriques sont présentés en 1864 dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences*, « Note sur le passage des gaz au travers des corps solides homogènes »¹²⁵. Cet article, classé en « physique », cherche à caractériser plus particulièrement le comportement du fer transformé par des procédés mécaniques (le « marteau et la filière ») en comparaison de simples métaux fondus¹²⁶. Le montage comporte également un tube intérieur métallique et un tube extérieur en porcelaine imperméable¹²⁷. On en trouve une trace sous forme de croquis dans les cahiers de laboratoire reproduit en figure IV.5¹²⁸. Concernant la fourniture de ces tubes, le lien avec RIVOT et CARON apparaît, ce

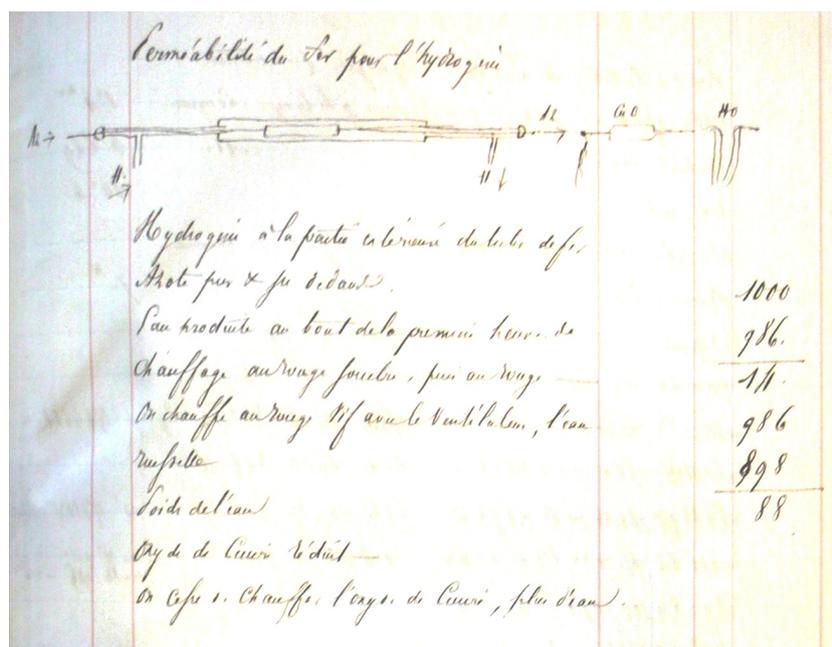


FIGURE IV.5 – Croquis d'un appareil d'étude de la perméabilité du fer à haute température (DEVILLE et LECHARTIER) [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expériences n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 19]

dernier étant cité pour avoir fourni un acier très pauvre en carbone dans la publication sur la perméabilité du fer¹²⁹. Ce dispositif s'inscrit donc dans le thème de la métallurgie.

liées au problème plus général des hautes températures puisque cette publication avec TROOST sur le platine est présentée comme une réponse à des résultats de Edmond BECQUEREL qui vient, en 1862, de publier des travaux sur « l'irradiation des corps incandescents » en proposant l'usage d'un moyen de mesure des hautes températures assez nouveau : le thermocouple [BECQUEREL 1863].

125. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864b.

126. Des phénomènes de perméabilités différentes en fonction de la température sont observés : selon cette dernière, le métal est traversé par l'hydrogène seul puis par l'azote également [*ibid.*, p. 106].

127. *Ibid.*, p. 103.

128. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expériences n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 19]. Par recoupement avec le descriptif de la publication, ce croquis semble correspondre. La forme du montage est très proche de celle décrite dans la publication avec TROOST [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863c].

129. [*ibid.*, p. 965]. De plus, ces deux métallurgistes apparaissent dans les cahiers de laboratoire dans des indications sur la provenance des tubes que DEVILLE qualifie de « tube de RIVOT » ou « tube de CARON » [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expériences n°8 (1861-1862), manuscrit 14, feuillets 196 à 198].

IV.3.1.2 Tube ouvert en très haute température et expérience de GROVE

Après ces expériences, un autre appareil est conçu pour mettre en œuvre un moyen physique différent de la paroi poreuse de soustraction des corps dissociés à la recombinaison lors du refroidissement. Il est présenté dans deux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, « Dissociation de l'eau-Deuxième communication » et « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs »¹³⁰.

Il ressemble au premier montage décrit dans la publication de 1857 sur la dissociation pour mettre en évidence la dissociation de l'eau grâce au platine (voir la page 102)¹³¹. Dans une première série d'expériences, un peu de vapeur d'eau diluée dans un flux d'acide carbonique circule dans un tube de porcelaine rempli de fragments du même matériau. En sortie, les gaz sont récupérés dans des tubes d'un mètre de hauteur (voir la figure IV.6, où seul un tube de récupération est représenté) après passage dans de la potasse, qui absorbe le gaz carbonique restant. La dissociation de l'eau est alors mise en évidence par des analyses.

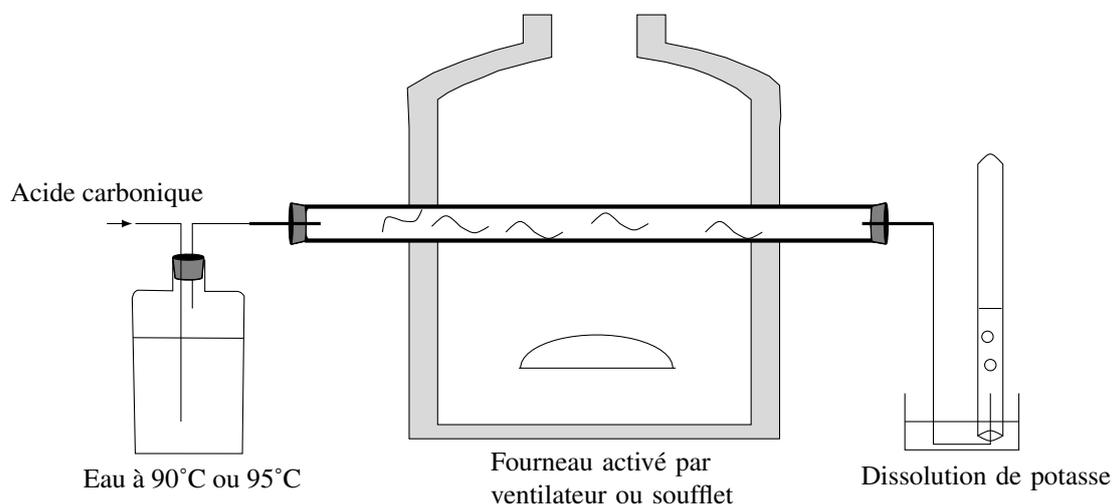


FIGURE IV.6 – Appareil pour étudier la dissociation de l'eau dans un tube simple (reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863b])

D'autres expériences testent l'acide carbonique seul. De l'oxygène et du monoxyde de carbone sont retrouvés en sortie¹³². La température recherchée étant plus élevée que dans le montage précédent, le tube en porcelaine garni de fragments est lui-même protégé par un tube de fer lutté à l'argile (voir la figure IV.7). Je vais expliquer ultérieurement (voir la page 137) comment DEVILLE déduit de ces expériences qu'un état dissocié existe à haute température et met en évidence la nécessité de refroidissements rapides, ou trempes, pour saisir cet état mais nous pouvons dans un premier temps constater, comme pour l'appareil d'endosmose décrit précédemment que des techniques d'assemblage de tubes et de protection issues de recherches minéro-métallurgiques sont utilisées.

130. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863b] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a].

131. Dans cette expérience de la vapeur d'eau circule dans un tube de platine ouvert contenant des fragments de chaux [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a].

132. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a.

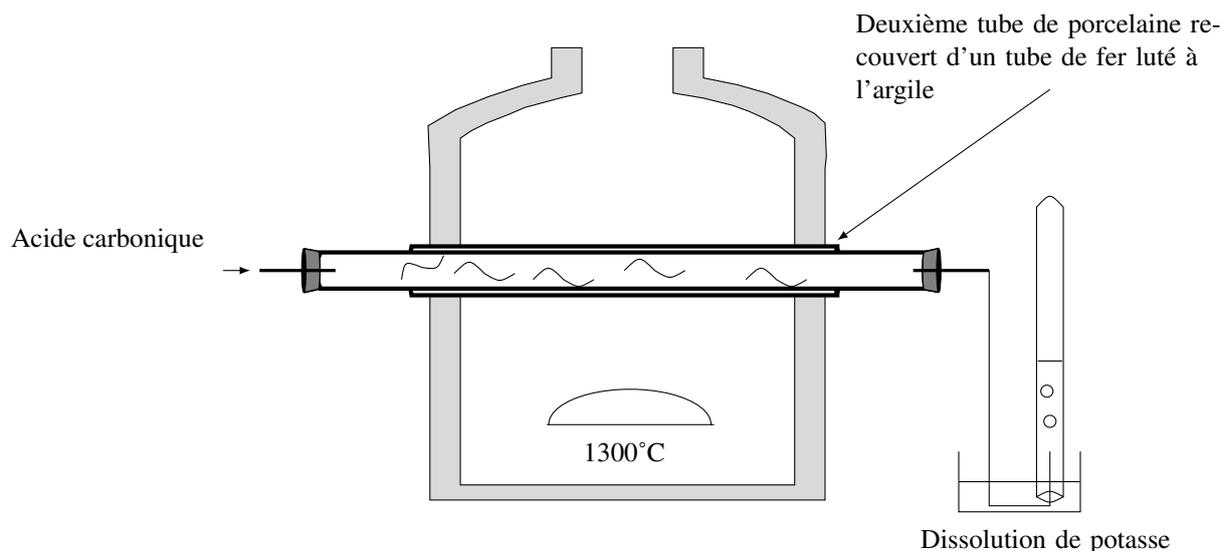


FIGURE IV.7 – Appareil pour étudier la dissociation du gaz carbonique dans un tube simple [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a]

IV.3.1.3 Les tubes « chaud et froid »

Dans deux autres *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1864 et 1865, « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone » et « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique ; décomposition de l'ammoniaque »¹³³, DEVILLE présente un autre type d'appareil, les « tubes chaud et froid », destiné à piéger à l'état solide un corps dissocié par introduction dans un tube chaud en porcelaine d'un tube froid en laiton dans lequel circule de l'eau (voir la figure IV.8). Les gaz chauffés par le fourneau sont le siège d'une dissociation dont l'un des produits peut se solidifier sur la paroi froide. Dans l'exemple illustré, selon l'interprétation de DEVILLE, le monoxyde de carbone se dissocie en carbone et oxygène. Le carbone se solidifie sur le tube froid (en partie inférieure) et l'oxygène réagit avec le monoxyde de carbone pour donner du dioxyde de carbone (ou acide carbonique)¹³⁴. Le principe est appliqué à d'autres gaz : avec l'acide sulfureux, du soufre est détecté par un dépôt d'argent sur un tube de cuivre¹³⁵, l'acide chlorhydrique se dissocie en chlore et hydrogène, le chlore étant piégé par un tube d'argent amalgamé en surface avec du mercure¹³⁶.

La particularité de ce montage, dont l'usage précis sera analysé ultérieurement (voir la page 140), est que, pour DEVILLE, il imite la situation thermique de l'étincelle provoquant un passage brutal du chaud au froid. Enfin, l'appareil est lui aussi relié à la métallurgie, d'abord parce qu'il est dérivé des techniques précédentes mais aussi parce que le premier exemple sur lequel DEVILLE le met au point concerne les oxydes de carbone, typiques des gaz de hauts fourneaux

133. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865a].

134. Les débits sont assez faibles : 4 à 6 litres par heure. Le tube froid ne fait que 8 millimètres de diamètre [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d, p. 874].

135. De formule actuelle H_2SO_3 , l'acide sulfureux se dissocie en soufre et acide sulfurique anhydre H_2SO_4 . L'argent est sulfuré puis recouvert d'une couche d'acide sulfurique. La température du fourneau est de l'ordre de $1200^\circ C$ [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865a, p. 318].

136. La température est de $1500^\circ C$. De l'hydrogène est détecté, mais en faibles proportions [ibid., p. 320-321]. D'autres expériences sur l'ammoniaque consistent à rechercher une combinaison au lieu d'une dissociation : un mélange d'azote, d'hydrogène et d'acide chlorhydrique traverse les tubes chaud et froid et du chlorhydrate d'ammoniac* est détecté sur le tube froid, prouvant la formation d'ammoniac [ibid., p. 324-325].

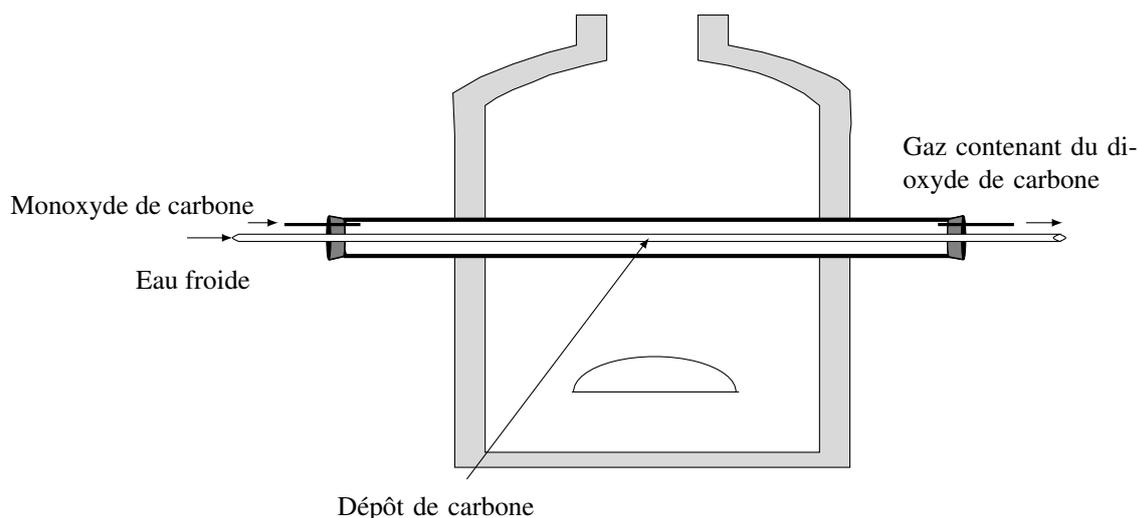


FIGURE IV.8 – Tubes chaud et froid de DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d]

et autres fours métallurgiques. L'évocation par DEVILLE de la possibilité de le faire évoluer vers une « sorte de trompe » pour « puiser des gaz dans un fourneau et étudier le développement de la combustion dans les longues flammes » est enfin un troisième indice de ce lien ¹³⁷.

IV.3.1.4 L'étude du « dard du chalumeau »

Pour prouver ses hypothèses sur la dissociation, DEVILLE met finalement au point un appareil concrétisant l'idée d'un système d'aspiration des gaz de combustion. On le trouve dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1865, « Du phénomène de la dissociation dans les flammes homogènes » ¹³⁸. Comme il est également décrit dans les « Leçons sur la dissociation » de 1864 exactement dans les mêmes termes, il est possible que l'article ait été écrit dans l'année 1864 ou alors il s'agit d'un rajout dans les Leçons avant leur édition en 1866. Il s'agit d'étudier la flamme obtenue par combustion de deux gaz sortant à grande vitesse d'un orifice étroit. Brûleurs, lampes et chalumeaux sont, on l'a vu, des objets habituels au laboratoire de l'ENS et DEVILLE choisit pour parfaire sa démonstration d'étudier la composition des gaz présents dans les flammes (voir la figure IV.9). Le cas étudié est celui du mélange monoxyde de carbone/oxygène.

La pièce froide des « tubes chaud et froid » (tube T), ici en argent, percée d'un petit trou tourné vers le bas et placé sur l'axe de la flamme ¹³⁹, est traversée par un courant d'eau froide à grande vitesse, chutant dans un tube en verre d'un mètre cinquante. Les gaz de flamme sont alors entraînés par l'eau et figés dans leur état en raison de la basse température. En arrivant dans le récipient, l'eau libère les gaz qui sont transportés dans la cuve à eau située à gauche, remplie de potasse pour absorber l'acide carbonique. Les procédés d'analyse de mélanges de gaz utilisés au laboratoire permettent de déterminer la composition en azote, en oxygène et en monoxyde de carbone. Après une explication approfondie sur la structure de la flamme que je vais analyser dans la section suivante (voir la page 143), la conclusion principale est que la proportion de gaz non combinés va croissant du sommet de la flamme vers le haut du cône intérieur, partie la plus

137. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d, p. 876.

138. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b.

139. Le tube est à paroi mince et possède un diamètre d'environ un centimètre. Le trou ne fait que deux dixièmes de millimètre [*ibid.*, p. 886].

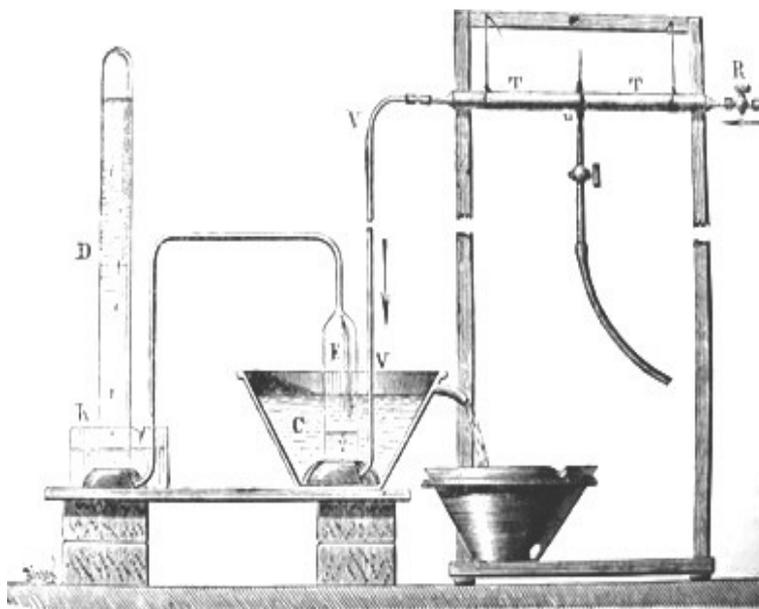


FIGURE IV.9 – Appareil pour l'étude du dard du chalumeau de DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b]

chaude¹⁴⁰. Donc, plus la température est élevée, moins les gaz sont à l'état combiné¹⁴¹. C'est une preuve de plus au phénomène de dissociation chimique. Ce dispositif est lui aussi lié à la minéro-métallurgie par son lien à la structure des flammes.

IV.3.2 Les modalités logiques de la preuve

Il faut maintenant approfondir la manière dont ces appareils font preuve. La chronologie de leur mise au point montre un fil directeur ressemblant à celui de la publication de 1857 concernant la première définition de la dissociation¹⁴² : pour démontrer l'existence de l'état dissocié, il faut séparer les corps simples par un moyen physique, par exemple la paroi poreuse ou le refroidissement brutal. Mais dans ces expériences, l'arsenal analytique est plus important et plusieurs types de raisonnements sont à l'œuvre. J'en identifie trois principaux : faire varier un facteur, concevoir un modèle matériel et prélever de la matière sur un appareil dans le but d'ordonner des observations. Au cours de cette investigation, le cadre conceptuel s'étoffe mais aussi, se transforme, ce qui implique le maintien du lien entre concepts et appareils qui assurent la régularité de la réponse expérimentale.

IV.3.2.1 Variation d'un facteur et analyses chimiques

Faire parler une expérience de production de corps par l'analyse chimique Dans cette série d'expériences, DEVILLE déploie de nombreux moyens d'analyses en comparaison des travaux de la fin des années 1850. Par exemple, les gaz sortant du dispositif basé sur l'endosmose

140. On note une erreur dans l'article publié en 1865, [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 889], où il est écrit : « la température va croissant depuis l'extrémité inférieure de la flamme jusqu'au sommet du cône intérieur placé à sa partie supérieure » alors que dans les Leçons de 1864, [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 308], DEVILLE écrit : « la température va croissant depuis l'extrémité supérieure de la flamme jusqu'au sommet du cône intérieur placé à sa partie inférieure ». C'est cette deuxième phrase qui est correcte.

141. Ce raisonnement étant valable à pression totale constante (voir la page 353).

142. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a] (voir la section III.2.2).

(voir la page 129) sont analysés par un **eudiomètre électrique***. Un ensemble d'une dizaine de pages des cahiers de laboratoire retrace ces essais avec une présentation ordonnée des volumes de gaz selon un style qui rappelle les résultats d'analyses des années 1850. À chaque page figure de plus un petit croquis du dispositif de tubes. Appareil de dissociation et eudiomètre pour l'analyse sont donc complémentaires. Mais les données chiffrées des analyses ne servent pas à vérifier une formule mathématique. Elles constituent plutôt un élément métrologique complémentaire s'insérant dans le raisonnement. Les analyses, par leur précision et leur caractère incontestable lié à l'ancienneté de leurs principes, répondent alors à l'expérience de dissociation dans une forme de dialectique.

D'ailleurs, isolées du montage, elles ne « disent » plus grand-chose. Pour ces expériences d'endosmose, la lecture de la publication, tout comme la consultation des cahiers de laboratoire, montrent que les analyses de gaz ne parlent pas d'elles-mêmes. Plusieurs phénomènes parasites imposent de rajouter des étapes de raisonnement, chacune d'elle devant être confirmée par des essais spécifiques. Par exemple, l'hydrogène au contact de l'acide carbonique donne du monoxyde de carbone, qui se retrouve donc dans les gaz de sortie ¹⁴³. De l'azote provenant de l'air pénètre également dans le dispositif. La constatation progressive de ces interférences au fur et à mesure de la réflexion conduit à l'élaboration d'un traitement analytique des gaz de sortie selon une procédure qui se complexifie : le gaz, d'abord débarrassé du dioxyde de carbone, réagit avec du « pyrogallate » ¹⁴⁴, donnant la quantité d'oxygène, puis est mis en contact avec des réactifs qui semblent donner le volume au monoxyde de carbone ¹⁴⁵ puis enfin l'**eudiomètre électrique*** conduit au volume d'hydrogène ¹⁴⁶. Un exemple de trace écrite de cette procédure est donné en figure IV.10. On y retrouve la présentation des analyses accompagnée d'un petit croquis. Le cahier de laboratoire montre également plusieurs expériences dans lesquelles l'eau est d'abord introduite dans l'espace annulaire et l'acide carbonique dans le tube central, contrairement à la figure IV.10, ce qui révèle une phase de tâtonnement ayant conduit à la constatation que le phénomène est plus net avec l'eau au centre, peut-être en raison de l'entrée d'air.

L'élaboration de cette procédure analytique ne va donc pas de soi. Elle implique un aller-retour entre l'analyse et la compréhension de ce qui se passe dans l'appareil de dissociation, des phénomènes parasites probables, avec l'estimation de leur importance et la connaissance des savoir-faire analytiques pour les mettre en évidence et les quantifier. Il faut alors être animé de la volonté de montrer qu'une partie de l'eau s'est dissociée pour réussir à « voir » le phénomène et la conclusion n'émerge pas de manière évidente d'une mesure qui parlerait d'elle-même. Le dialogue entre les analyses et l'appareil de réaction chimique est indispensable.

143. signalé dans : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 197].

144. Il s'agit certainement de pyrogallate de potassium capable d'absorber l'oxygène. Un article sur les carbonates mentionne un test consistant à piéger de l'oxygène par de l'acide pyrogallique en solution dans de la potasse [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1852a, p. 442]. Des informations trouvées dans la thèse d'Octave BOUDOUARD 18721923, chercheur ayant travaillé avec Henry LE CHATELIER 18501936 à la fin du siècle, confirment cette méthode [BOUDOUARD 1901, p. 11].

145. La lecture et la compréhension des cahiers n'est pas aisée. Dans un cas, une réaction avec du protochlorure de chlore donne le volume de monoxyde de carbone [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8, manuscrit 14, feuillet 132]. Dans un autre feuillet, du chlorure de cuivre ammoniacal est utilisé mais je n'arrive pas à retrouver le calcul conduisant à l'analyse du gaz [*ibid.*, Cahier d'expérience n°8, manuscrit 14, feuillet 128]. BOUDOUARD utilise le chlorure cuivreux acide pour absorber le monoxyde de carbone [BOUDOUARD 1901, p. 11].

146. L'hydrogène est parfois aussi mesuré par de l'oxyde de cuivre [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8, manuscrit 14, feuillet 131].

Décomposition de l'eau		
à l'air		
à l'air Carbonique		
lots de l'eau		
gaz		202
après l'oxygène		134
après passage à l'air	26	96
air	60	
après la décomposition		29
A. Carbonique		21
		0
Oxygène	70	
Hydrogène	31	
Azote	81	
	202	

FIGURE IV.10 – Exemple de résultat d'analyse d'un mélange de gaz après passage dans les tubes de dissociation de l'eau-Cahier de laboratoire de DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8, manuscrit 14, feuillet 131]

La variation d'un facteur Cette maîtrise de l'analyse chimique permet de multiplier les expériences en contrôlant les facteurs. Par exemple, le même traitement analytique est appliqué aux gaz sortant du « tube garni de morceaux de porcelaine » montrant la dissociation de l'eau (voir la page 133)¹⁴⁷ mais on se demande pourquoi DEVILLE a passé du temps à la conception de ce deuxième appareil car les débits sont faibles (25 à 30 centimètres cubes en deux heures), quatre fois plus faibles qu'avec le tube poreux. La raison principale est qu'il permet de changer le moyen physique de séparation des gaz et donc d'amener une preuve supplémentaire par l'isolement d'un paramètre et sa variation. Il s'agit de tester différentes manières de séparer les gaz dans une configuration par ailleurs invariable. C'est pourquoi les deux montages en tube simple viennent en complément de l'expérience d'endosmose : en diluant le gaz à dissocier et en le refroidissant brutalement, on défavorise d'une autre manière que la paroi poreuse une possible recombinaison et du même coup, on s'assure que la paroi n'est pas un élément perturbateur. L'effet de dilution est testé par le mélange de la vapeur d'eau dans l'acide carbonique considéré comme gaz inerte. DEVILLE pense que si le mélange de gaz dissociés ne se recombine pas en eau c'est premièrement à cause de cette dilution, de même qu'un mélange explosif est incombustible lorsqu'il est fortement dilué dans un gaz inerte. L'autre facteur est la vitesse de refroidissement qui entrave encore plus la recombinaison. Ainsi, l'effet du platine incandescent sur l'eau et l'expérience de GROVE se trouvent expliqués : la remontée rapide dans l'eau froide des bulles de vapeur d'eau et des gaz dissociés (oxygène et hydrogène) provoque un refroidissement suffisamment brutal pour empêcher la recombinaison des deux éléments¹⁴⁸. La mise

147. Mélange contenant de l'oxygène, de l'hydrogène, du monoxyde de carbone et de l'azote. Les raisons de la présence de monoxyde de carbone sont les mêmes que dans l'expérience du tube poreux. Les protocoles d'analyse sont les mêmes [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8, manuscrit 14, feuillets 146, 147]. Pour les valeurs obtenues, voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863b, p. 323].

148. *Ibid.*, p. 324.

en coïncidence de toutes ces expériences permet donc de discuter les différentes manières de soustraire le mélange à l'état dissocié, ce qui démontre sa réalité.

L'ajustement progressif de la perception des phénomènes Lorsque DEVILLE décrit cette même expérience avec l'acide carbonique seul dans un autre *Compte rendu de l'Académie des sciences*, « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeur »¹⁴⁹, il indique qu'elle réussit très bien « à cause de la résistance que montrent l'oxygène et l'oxyde de carbone à se combiner, quand ils sont disséminés dans une grande masse de gaz inerte », qui, « heureusement pour la rigueur de [sa] démonstration, [...] peut être l'acide carbonique lui-même »¹⁵⁰. L'argumentation est étonnante. On peut même y voir une sorte de non sens : comment une espèce chimique, l'acide carbonique, pourrait-elle être à la fois le produit d'une réaction et son propre diluant « inerte » ? Cette sorte de faille logique montre à quel point l'argumentation développée pour la mise en évidence d'un fait est guidée par une manière de *voir* le phénomène obtenue par la variation contrôlée des facteurs. Pour DEVILLE, ce qu'il faut montrer dans cette publication précisément, c'est qu'un effet de dilution des gaz dissociés entrave leur recombinaison. Or, cet effet a déjà été manifesté dans le cas de l'eau, en utilisant l'acide carbonique comme diluant. Pour la « rigueur de la démonstration », il est donc préférable que le diluant soit le même dans l'expérience avec l'acide carbonique, c'est-à-dire ... l'acide carbonique lui-même !

Rétrospectivement, l'analyse d'un effet de diluant sur une espèce diluée dans « elle-même » est aberrante mais ne gêne pas DEVILLE à ce moment. Je rapproche ce mécanisme d'argumentation de ce que Ludwik FLECK appelle la « perception visuelle directe d'une forme » qui nécessite que l'expérimentateur ait été préparé par plusieurs *expériences* pour pouvoir « remarquer directement des sens des formes et des unités fermées sur elle-mêmes » mais qui en contrepartie fait « perdre la capacité de voir ce qui est en contradiction avec ces formes »¹⁵¹. Ainsi, dans le système d'explication que DEVILLE est en train d'élaborer, cela ne le dérange pas de considérer l'acide carbonique comme son propre diluant car il considère certainement qu'une partie des molécules seulement est portée à un état dissocié. De plus, rétrospectivement, cette petite étrangeté logique dans l'argumentation de DEVILLE apparaît comme l'intuition que l'excès d'un des corps modifie ce que nous appelons maintenant un équilibre. L'argument de DEVILLE, quoique bizarre sur le plan de la logique, n'est donc pas dénué de sens physique.

Pour prouver la réalité de l'état dissocié, DEVILLE a donc recours à un procédé logique consistant à faire dialoguer des expériences de réactions chimiques à haute température et des moyens d'analyse. En isolant successivement des facteurs, il établit des conclusions qui permettent par effet cumulatif de former une perception particulière des phénomènes de dissociation, ou encore un « sens physique » propre à cette catégorie de phénomènes.

IV.3.2.2 Un modèle matériel

Analogie entre dissociation et changement d'état renforcée par le concept de *tension de dissociation* L'analogie postulée en 1860 entre dissociation et vaporisation (voir la page 119)

149. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a.

150. *Ibid.*, p. 730.

151. [FLECK 1935 (trad. 2008), p. 161]. FLECK n'emploie pas le terme « expérience » au sens de *l'expérimentation*, dispositif matériel préparé dans le but de produire un phénomène, mais au sens d'un « événement vécu susceptible d'apporter un enseignement ». Il considère en effet qu'un collectif gagne de l'expérience au fur et à mesure de ses investigations [*ibid.*, p. 161].

conduit finalement DEVILLE à utiliser le concept de « tension de dissociation » complémentaire à celui de « chaleur latente ». L'association de ces deux concepts est réalisée dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1863 sur la dissociation de l'eau. DEVILLE y mène d'abord un calcul sur les « chaleurs latentes ». À partir de ses travaux sur la fusion du platine avec DEBRAY, il est arrivé à la conclusion que l'eau portée à haute température absorbe de la chaleur latente pour se séparer en éléments¹⁵². Réciproquement, si de l'oxygène et de l'hydrogène se combinent, il y a dégagement de chaleur et la température s'élève selon leurs estimations à 2500 °C. Par une analogie avec l'inverse de la vaporisation, la condensation, DEVILLE montre que la combinaison d'un mélange tonnant conduisant à un gramme d'eau correspond à la libération d'une chaleur latente de 2153 calories¹⁵³. DEVILLE poursuit finalement ses réflexions sur la chaleur latente, dans le cadre de ce qu'il connaît bien avec DEBRAY : les phénomènes liés aux flammes constatés lors des études sur le platine¹⁵⁴. C'est un mécanisme psychologique de minimisation de l'effort de pensée permis par la maîtrise d'une technicité.

Puis, dans la même publication, il présente l'appareil contenant le tube poreux et introduit le terme de *tension de dissociation* à la suite de ces calculs de chaleur latente. L'idée est de faire un parallèle entre un phénomène de vaporisation dans lequel on retirerait en permanence la vapeur et une dissociation dans laquelle on piègerait en continu l'un des corps dissociés¹⁵⁵. Il veut montrer que les gaz dissociés prennent une tension, ou encore une pression, dépendant de la température, tout comme la vapeur d'eau saturante dans l'air prend une pression variable avec la température. Il poursuit donc l'analogie entre dissociation et vaporisation en affirmant que « la quantité du corps dissocié à une température donnée sera proportionnelle à sa tension de dissociation exprimée en millimètres de mercure »¹⁵⁶. Remarquons dès maintenant que cette définition possède une imprécision. Si un corps se dissocie en deux autres corps par exemple, on ne comprend pas bien de quelle tension parle DEVILLE, celle du premier ou du deuxième de ces corps, ou bien des deux ? Dans un premier temps, cette tension de dissociation sert donc au raisonnement sans être quantifiée¹⁵⁷.

L'état et la nature précise des gaz dissociés présentent aussi une ambiguïté qui apparaît dans l'expérience sur la dissociation de l'acide carbonique dans un tube chauffé et garni de morceaux de porcelaine (voir la page 133). D'après la définition de 1857, les produits de dissociation sont des corps simples. Or, ici on recueille de l'oxygène mais aussi du monoxyde de carbone, qui n'est pas un corps simple. On constate donc que l'enchaînement de ces expériences ne se fait pas selon une construction logique formelle mais plutôt par une association progressive de concepts qui se tiennent les uns et les autres, quitte à en modifier parfois le sens.

152. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 199]. On peut aussi consulter la publication de DEBRAY [DEBRAY 1861b] dans laquelle cependant il ne développe pas de calculs de chaleur latente.

153. Il estime cette chaleur latente en constatant qu'il y a une énorme différence entre la température réelle du chalumeau oxhydrique et la température qui serait atteinte si cette chaleur latente était nulle (de l'ordre de 6800°C). Sachant que la chaleur libérée par 1 g de mélange tonnant est de 3833 calories (estimé par FAVRE et SILBERMANN) et que l'augmentation de température de l'eau jusqu'à 2500°C ne correspond qu'à 1650 calories, il déduit que le reste de la chaleur libérée ne « peut pas influencer le thermomètre » mais doit être « absorbée par les corps environnant ». Voir [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 200].

154. On retrouve un calcul de ce type dans : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expériences n°8 (1861-1862), manuscrit 14, feuillet 133].

155. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 201.

156. *Ibid.*, p. 200.

157. Je reviens par la suite sur cette ambiguïté, source de critiques. Voir les pages 140 et 149.

Un modèle matériel pour tester la pertinence des analogies Comme la tension de dissociation n'est pas dans un premier temps mesurable, il est nécessaire de montrer sa vraisemblance par le moyen des tubes chaud et froid, qui apparaît alors comme un modèle matériel de l'étincelle électrique. Le premier *Compte rendu de l'Académie des sciences* portant sur ce dispositif, « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone »¹⁵⁸, en explique l'intérêt par rapport à l'étincelle électrique. DEVILLE pense que les réactions provoquées par l'étincelle sont liées à la montée en température dans une petite zone puis à un passage rapide dans une zone refroidie et compte utiliser cette deuxième analogie pour renforcer la première entre dissociation et vaporisation. L'argumentation de la deuxième publication, « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique ; décomposition de l'ammoniaque »¹⁵⁹ consiste alors à comparer systématiquement les résultats obtenus dans les tubes chaud et froid avec des expériences en **eudiomètre électrique*** pour montrer l'« analogie frappante entre les effets produits sur les corps composés ou sur les mélanges de gaz par l'étincelle électrique d'une part, et de l'autre par les tubes chaud et froid, les corps éprouvant dans les deux cas l'influence d'un refroidissement brusque après avoir été portés à la température la plus élevée »¹⁶⁰. Il s'agit finalement de montrer la généralité des conséquences des modifications brutales de température, dans l'étincelle ou ailleurs grâce aux tubes chaud et froid. Une fois encore, DEVILLE multiplie les expériences pour comparer le résultat de dissociations dans les tubes et dans l'eudiomètre. Les cahiers de laboratoire témoignent que ces séries de mesures sont effectuées par DEVILLE lui-même, qui note les résultats d'analyse après action de l'étincelle selon une présentation analogue à celle des expériences sur les tubes poreux (voir la figure IV.11)¹⁶¹.

Les tubes chaud et froid peuvent donc finalement être considérés comme un « modèle matériel » de l'étincelle électrique, au sens de Davis BAIRD dans la mesure où ils reconstituent la situation physique de l'étincelle¹⁶². BAIRD, afin de proposer une épistémologie incluant les instruments, donne dans son ouvrage *Thing Knowledge* une classification de ces derniers en trois catégories : les modèles matériels, les dispositifs qui créent un phénomène et les instruments de mesure, ces derniers étant intermédiaires entre les deux autres catégories car ils intègrent à la fois des représentations et la capacité à produire des phénomènes, ce que BAIRD nomme « encapsulation »¹⁶³. Les modèles matériels sont des dispositifs qui prennent la forme de constructions, par exemple, les modèles planétaires, ou encore les modèles moléculaires comme celui de l'ADN. Selon BAIRD, ils jouent un rôle proche des théories en ce qu'ils permettent de donner une signification d'ensemble d'un phénomène, mais aussi de démontrer et d'interpréter des observations¹⁶⁴. Les tubes chaud et froid, en donnant une représentation modélisée d'un passage rapide d'une zone chaude à une zone froide et en permettant de mettre concrètement en œuvre une telle variation brutale, entrent donc dans cette catégorie. Le résultat de l'expérience constitue alors une démonstration des phénomènes par ailleurs constatés dans les **eudiomètres électriques***. DEVILLE montre finalement que les changements de température sont une cause

158. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d.

159. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865a.

160. *Ibid.*, p. 325.

161. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillets 131-135 et 153-159].

162. BAIRD 2004, p. 21-40.

163. [*ibid.*, p. 11-12]. Il développe ensuite ce thème sur le cas de spectromètres conçus dans les années 1940 et identifie en chimie analytique l'existence d'une révolution instrumentale à partir des années 1920.

164. *Ibid.*, p. 36-40.

générale de l'ensemble des décompositions, dont celles provoquées par l'étincelle qui n'est donc pas une action particulière¹⁶⁵.

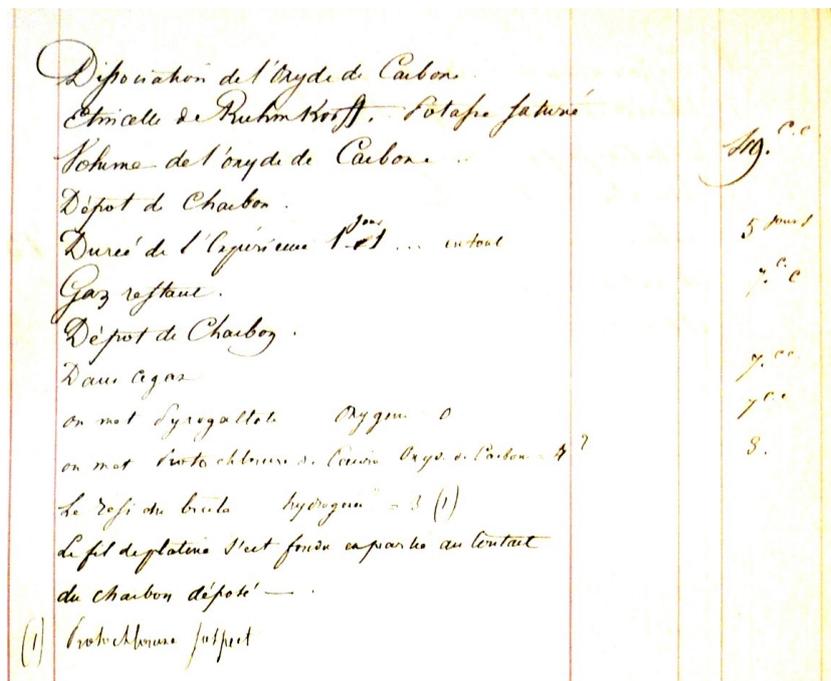


FIGURE IV.11 – Exemple d'analyse après réaction dans un eudiomètre électrique par DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 131]

Simultanément, l'analogie entre tension de dissociation et tension de vapeur est justifiée. D'une part, le concept de tension de dissociation explique la limitation de certaines transformations. D'autre part, le piégeage de l'un des corps issu de la dissociation, par exemple le carbone sur le tube froid, augmente la décomposition chimique, ce qui est analogue à l'évacuation continue de la vapeur d'eau conduisant au séchage complet d'un corps humide. C'est le croisement avec les expériences en eudiomètre qui permet ces conclusions. Par exemple, de l'acide sulfurique introduit dans un eudiomètre alimenté par des bobines de RUHKORFF* laisse un dépôt de soufre et libère de l'acide sulfurique, ce dernier étant piégé par des réactifs¹⁶⁶. Ensuite, il est montré que, sans réactif absorbant l'acide sulfurique, il y a dépôt de soufre mais que le phénomène s'arrête « quand la tension de l'acide sulfurique anhydre prend une certaine valeur qui a été trop variable pour être donnée ici »¹⁶⁷. La réaction est donc limitée par la tension de dissociation (mais celle-ci n'est pas mesurable). Deuxième exemple, en eudiomètre, l'oxyde de carbone se dissocie faiblement en acide carbonique* et carbone¹⁶⁸. Mais quand l'acide carbonique est absorbé avec de la potasse, on produit une grande quantité de carbone, ce qui confirme l'idée que le piégeage d'un produit entraîne une décomposition totale car l'état de dissociation est en permanence perturbé¹⁶⁹.

165. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 323, 326.

166. Ces réactifs sont une solution de chlorure de baryum et de l'acide sulfurique monohydraté [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865a, p. 319].

167. *Ibid.*, p. 319.

168. *Ibid.*, p. 323.

169. D'autres types de dissociations sont réalisées en eudiomètre électrique. L'acide chlorhydrique se décompose partiellement dans un eudiomètre électrique [*ibid.*, p. 321]. La dissociation de l'acide carbonique est quant à elle

Dans cette démonstration, se noue donc le lien entre cadre conceptuel de la dissociation et nouveautés dans les théories mécaniques de la chaleur qui sont centrées sur les changements d'état physique et les échanges de chaleur et de travaux. Mais la théorie mécanique de la chaleur n'est pas à proprement parlé ici « appliquée » à la réaction chimique. Quelques concepts lui sont empruntés pour donner une signification d'ensemble à des phénomènes reliés entre eux par des analyses.

IV.3.2.3 La cartographie d'une flamme

DEVILLE décide finalement de créer un dispositif expérimental d'étude du dard du chalumeau pour apporter une preuve définitive à cette analogie. Ici, l'étude est remarquable par les moyens que DEVILLE met en œuvre pour ordonner graphiquement les observations.

La publication sur le « dard du chalumeau » (voir la page 135) commence par une observation de la structure de la flamme. Cette dernière est constituée d'un double cône naissant dans l'orifice de sortie des gaz. Un cône intérieur de dix millimètres environ constitue une zone dans laquelle aucune combinaison chimique n'a lieu car la « vitesse du déplacement des molécules est supérieure à la vitesse [...] d'inflammation ou de propagation de la chaleur »¹⁷⁰. Le dispositif de prélèvement permet de s'en assurer. Seul le cône extérieur est constitué des gaz en combustion. Une deuxième observation consiste à repérer la « distribution de chaleur dans la flamme » en y promenant un fil de platine. Placé dans la flamme, à cinq ou six centimètre au dessus de l'orifice, et donc très au dessus du petit cône intérieur, le fil ne fond pas mais plus on se rapproche du cône intérieur plus l'éclat du fil augmente. Ce dernier finit par fondre à un ou deux centimètre au dessus du cône intérieur et le fait même avec projection de petites sphères et étincelles lorsqu'il est placé juste à l'extrémité du cône intérieur, phénomène caractéristique d'un passage à l'état liquide au dessus du point de fusion¹⁷¹. Il y a donc un maximum de température au sommet du cône intérieur puis une décroissance quand on s'élève vers le sommet du cône extérieur qui devient incolore ou « à peine jaunâtre »¹⁷². On constate donc l'importance de ces observations préliminaires, montrant une variation de *température* dans la flamme, et basée sur le coup d'œil du chimiste familier des flammes. Il est important de rappeler ici que DEVILLE conduit lui-même ces expériences comme l'indique un extrait de son cahier de laboratoire (voir la figure IV.12)¹⁷³. Il faut par ailleurs constater que DEVILLE utilise le terme « chaleur » à la place de « température » dans l'expression « distribution de chaleur ». Cette approximation de vocabulaire est surprenante mais elle est peut-être courante à cette époque. De toute façon, ici, c'est le geste qui précise le langage. C'est donc *l'expérience*, au sens de FLECK, celui d'une habitude de la manipulation des flammes qui permet à DEVILLE de poser le socle de son argumentation.

très forte, les mesures de variation de volume gazeux dans l'eudiomètre conduisant à une dissociation de près de la moitié du gaz carbonique [*ibid.*, p. 323]. L'eudiomètre montre aussi la dissociation de l'ammoniac en hydrogène et azote [*ibid.*, p. 324].

170. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 885.

171. *Ibid.*, p. 886.

172. *Ibid.*, p. 884.

173. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 176]. Cette page montre d'ailleurs tout un raisonnement sur la position réelle du maximum de température. Plusieurs pages du cahier 1863-1866 sont consacrées au sujet avec des essais sur le mélange oxygène-hydrogène qui n'ont jamais été publiés. Mais la lecture seule de ces cahiers ne me permet pas d'en identifier la raison. Voir le même cahier dans les pages situées autour [*ibid.*, Cahier d'expérience n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 176].

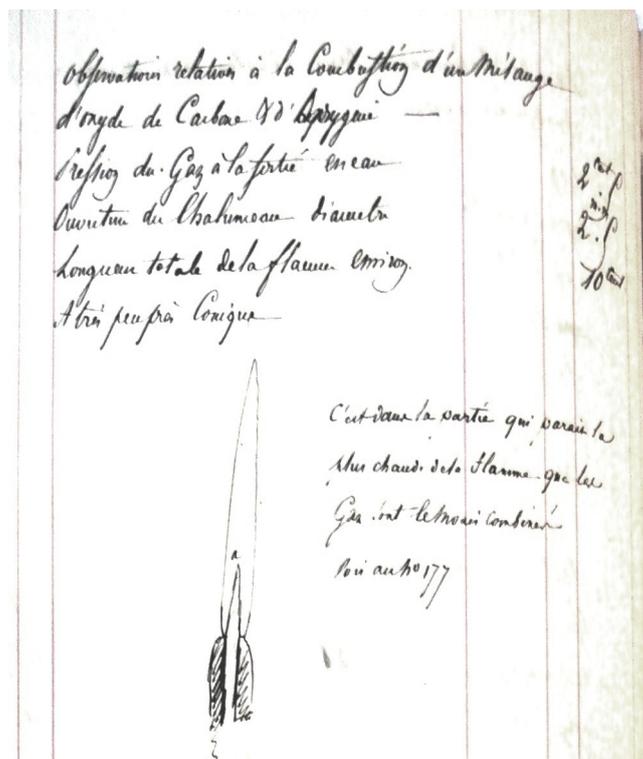


FIGURE IV.12 – Extrait d'un cahier de laboratoire de DEVILLE concernant l'observation du dard du chalumeau monoxyde de carbone/oxygène [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., Cahier d'expérience n°9 (1863-1866), manuscrit 15, feuillet 176]

L'objectif est ensuite de cartographier cette distribution de température¹⁷⁴ et la composition de gaz dans la flamme grâce à l'appareil représenté précédemment en figure IV.9¹⁷⁵. Le moyen choisi est un tableau de mesures mettant en regard la distance de la sortie des gaz, les compositions et une estimation de la température (voir figure IV.13). Notons que cette mise en ordre des résultats d'expérience n'est pas très répandue dans les publications de DEVILLE. On trouve des tableaux de résultats d'analyses d'eaux potables dans les travaux de Besançon¹⁷⁶ mais ici l'idée d'une dépendance entre des facteurs est suggérée, à tel point que l'on s'attend à voir une courbe, le tableau suggérant une relation mathématique. Mais DEVILLE ne donne pas cette représentation graphique car dans ses publications, en 1864/65, ce mode de présentation ne va pas de soi et ne correspond pas à un standard de publication scientifique. Dans mes sources sur les collaborateurs de DEVILLE à cette époque, je n'en trouve qu'un seul autre exemple, dans la publication sur la perméabilité du fer de 1864 avec G. LECHARTIER¹⁷⁷. Il ne va donc pas de soi, pour DEVILLE à cette époque, de conclure le tableau par une courbe. Il est vrai que l'impossibilité de donner des mesures de températures empêche de donner un graphe de température¹⁷⁸ mais ce serait possible avec les compositions, ce que DEVILLE, cependant,

174. On dirait actuellement le *profil* de température dans la flamme.

175. DEVILLE précise que la *trempe* des gaz conduit à une estimation *a minima* de la dissociation, car pour empêcher totalement la recombinaison, il faudrait un refroidissement infiniment rapide.

176. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1848, p. 40.

177. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864b, p. 104-105.

178. Pour les températures, il ne peut que donner des repères à l'aide de points de fusion et de couleurs de métaux car il est difficile à cette époque de mesurer les très hautes températures. Les toutes premières possibilités vraiment commodes sont débutantes, avec notamment de premiers essais en 1863 par Edmond BECQUEREL d'un premier thermocouples [LETTÉ 1999, p. 129-131].

ne fait pas. Cette donnée du contexte scientifique explique en partie la nécessité de tout un enchaînement démonstratif à base d'observations pour prouver le phénomène de dissociation. Il y a néanmoins une recherche de mise en ordre des mesures. Cette publication et cette expérience sont finalement particulières car elles se présentent comme celles qui offrent le plus de vérifications métrologiques, même si les données chiffrées restent encore approximatives. Elles montrent que pour apporter une preuve forte et définitive, il est nécessaire de chercher un ordre sous-jacent par des outils graphiques. DEVILLE fera de cette expérience son principal argument dans les leçons devant la SCP* (voir la page 152).

HAUTEUR DE LA PRISE DE GAZ au-dessus de l'ouverture du chalumeau.	COMPOSITION DES GAZ.	DÉSIGNATION DES TEMPÉRATURES correspondant à ces diverses hauteurs.
67 millimètres	Oxyde de carbone..... 0,2 Oxygène..... 21,3 Azote..... 78,5 100,0	Fusion de l'argent ou au-dessus.
54 millimètres	Oxyde de carbone..... 6,2 Oxygène..... 28,1 Azote..... 65,7 100,0	Fusion de l'or.
44 millimètres	Oxyde de carbone..... 10,0 Oxygène..... 20,0 Azote..... 70,0 100,0	Platine presque blanc.
35 millimètres	Oxyde de carbone..... 17,3 Oxygène..... 24,8 Azote..... 57,9 100,0	Platine blanc.
28 millimètres	Oxyde de carbone..... 19,4 Oxygène..... 26,5 Azote..... 54,1 100,0	Platine très-blanc.
18 millimètres	Oxyde de carbone..... 19,0 Oxygène..... 25,1 Azote..... 45,9 100,0	Platine éblouissant.
15 millimètres	Oxyde de carbone..... 40,0 Oxygène..... 32,9 Azote..... 27,1 100,0	Commencement de fusion du platine.
12 millimètres	Oxyde de carbone..... 47,0 Oxygène..... 36,0 Azote..... 17,0 100,0	Le platine fond.
10 millimètres, un peu au-dessus du cône intérieur.	Oxyde de carbone..... 55,3 Oxygène..... 35,3 Azote..... 9,4 100,0	Le platine fond très-vite; étincelles.
10 millimètres, au sommet du cône intérieur, un peu en dedans	Oxyde de carbone..... 55,1 Oxygène..... 36,5 Azote..... 8,4 100,0	Fusion du platine avec étincelles nombreuses; rapidité extrême.
0, à la sortie; gaz venant des ré- servoirs.	Oxyde de carbone..... 64,4 Oxygène..... 33,3 Azote..... 2,3 100,0	

FIGURE IV.13 – Tableau de résultats de l'étude du dard du chalumeau par DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 888]

Le prélèvement de matière sur un appareil pour donner la répartition des températures et des compositions de gaz dans la flamme est donc un troisième moyen de démontrer l'analogie entre combinaison chimique et vaporisation en réduisant cette flamme à une liste de données chiffrées. La décomposition complète d'un corps composé est alors assimilée à l'ébullition, et

la tension de dissociation à la tension de vapeur en dessous du point d'ébullition d'un liquide¹⁷⁹ car cette cartographie de la flamme indique une analogie entre le dard du chalumeau et un jet de vapeur comportant lui aussi un cône intérieur de vapeur sèche puis ensuite une zone de vapeur saturante plus étendue, de température décroissante à mesure que l'on s'éloigne du sommet du cône intérieur, et présentant de plus en plus d'eau condensée¹⁸⁰.

IV.3.2.4 Les faits encadrés par la production et l'analyse

L'analyse qui précède permet maintenant de réfléchir à la manière dont procèdent les chimistes à cette époque pour établir ce qui pourrait être appelé ici une *série de faits confirmant de premières découvertes*. Dans le cas de DEVILLE, l'élément méthodologique principal réside dans la manière de faire dialoguer expériences de réactions chimiques et techniques d'analyses par différents procédés logiques identifiés à partir de la page 136. Les systèmes mis au point par DEVILLE sont finalement dérivés d'appareils de production chimique, soit parce qu'ils déclenchent des réactions par des techniques de préparation comme le contact avec des fragments de porcelaine chauds, le piégeage d'un produit sur une paroi froide ou la séparation par une paroi poreuse, soit parce qu'ils réalisent un prélèvement de matière dans la flamme¹⁸¹. Ils ne sont quasiment pas instrumentés pour acquérir des mesures mais déclenchent des réactions chimiques. Je les considère donc comme des variantes d'appareils de préparation mis ensuite en relation avec des analyses.

Dans les moyens de preuves travaillés par DEVILLE, deux points remarquables ressortent ensuite. DEVILLE cherche d'abord à optimiser l'effort de pensée en revenant en permanence à ce qu'il maîtrise le mieux sur le plan technique, la minéro-métallurgie. Deuxièmement, la force des conclusions est permise par une grande maîtrise des analyses de gaz. La réponse des analyses au résultat des appareils de production permet de contrôler les hypothèses qui surgissent au cours des recherches mais ces analyses ne sont que rarement une vérification directe d'une formule mathématique. Du côté des appareils de dissociation en effet, aucune mesure quantitative n'est possible car, de même que les températures de flammes ne peuvent être qu'approchées, les tensions de dissociation sont difficiles à mesurer. Il est donc seulement possible d'analyser les compositions des mélanges saisis à haute température pour tirer des conclusions sur le déroulement de la réaction. Ces mesures n'étant qu'indicatives en raison des quantités recombinaées pendant le refroidissement, le chimiste doit rajouter des étapes de raisonnement qui proviennent de sa représentation de la transformation chimique. Au cours de cette investigation le cadre conceptuel s'ajuste alors. Par ailleurs, dans cette dialectique, viennent s'insérer des éléments graphiques d'ordonnement des données, soit dans les cahiers de laboratoire, soit dans les publications, le tout constituant progressivement un ensemble permettant les faits. Je pense que cette dialectique constitue la base de la méthode des chimistes de cette époque, dont les variantes que nous constaterons ensuite proviennent d'un stade plus ou moins avancé de la relation entre les faits et les formalismes mathématiques ou de la volonté des chimistes d'avoir recours à des mesures, ce qui permettra de comprendre ce qui pourrait définir les débuts d'une chimie physique.

179. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 889.

180. *Ibid.*, p. 890.

181. Les préparations d'hydrogène et d'oxygène à partir de vapeur d'eau, de monoxyde de carbone, à partir du dioxyde de carbone sont par ailleurs proches de ce qui est recherché dans les *gazogènes**.

Cette conclusion rejoint mais aussi questionne la thèse épistémologique de la dialectique analyse/synthèse en chimie, que, pour ma part, dans cette phase de recherches nouvelles, je décale vers la question technique. En effet, la *synthèse* est un terme qui sous-entend un rapport déjà explicite à la théorie, principalement en chimie organique, qui ne peut pas convenir dans ces travaux de DEVILLE¹⁸². Pour comprendre l'activité chimique à un stade d'investigation où se trouvent ces expériences de DEVILLE, je pense qu'il faut faire un autre choix sémantique que celui du couple *analyse/synthèse*, en remplaçant le terme *synthèse* par *production* (ou *fabrication*). Dans *Faut-il avoir peur de la chimie*, B. BENSAUDE-VINCENT aborde cette question à deux reprises. Elle analyse d'abord le mécanisme d'administration de la preuve dans la grande expérience de décomposition et recombinaison de l'eau de LAVOISIER de 1785¹⁸³ puis interroge le programme de synthèse organique de BERTHELOT¹⁸⁴. Pour l'expérience de LAVOISIER consistant d'une part à obtenir de l'eau par combinaison d'oxygène et d'hydrogène, ce qu'elle appelle une « synthèse »¹⁸⁵, puis à décomposer l'eau en ses *élément**, l'oxygène et l'hydrogène, ce qu'elle appelle une « analyse »¹⁸⁶, elle montre que la force de l'expérience ne suffit pas à convaincre tous les observateurs, qu'il faudra beaucoup de répétitions avant d'emporter la conviction puis donne les traits caractéristiques de l'administration de la preuve : la matérialisation des opérations de l'esprit par le double mouvement de l'analyse et de la synthèse, la charge théorique (suivant en ce sens BACHELARD), et enfin la mobilisation de l'abstraction, dans la mesure où les décompositions et recombinaisons successives font passer les substances au rang d'entités abstraites¹⁸⁷. Elle voit donc dans la dialectique analyse/synthèse un travail démonstratif de l'esprit principalement. Mais je pense que ce qui compte dans l'expérience de LAVOISIER, c'est qu'il a associé un premier groupe de moyens de production de corps réalisant un ensemble de combinaisons et de décompositions à un second groupe de moyens d'analyses. Le premier est constitué d'expériences déjà connues, notamment celle de CAVENDISH (1731–1810) en 1783 pour la formation de l'eau à partir de ses éléments¹⁸⁸, et un procédé de préparation d'hydrogène basé sur le passage d'eau sur un canon de fusil porté au rouge mis au point avec l'aide de l'ingénieur de l'École militaire de Mézières Jean-Baptiste MEUSNIER¹⁸⁹. Le second groupe correspond aux mesures précises de masses et au contrôle de la pureté des gaz stockés dans des *gazomètres** parfaitement étalonnés ainsi que des tests qualitatifs sur l'eau¹⁹⁰. Je ne donne donc pas la même signification au terme « analyse » et le définit comme tous les moyens de caractérisation des substances. Par ailleurs, je considère que la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène par une méthode consistant à oxyder le fer par la vapeur d'eau est un procédé de préparation de l'hydrogène et non pas une « analyse ».

B. BENSAUDE-VINCENT discute ensuite la question de la non-symétrie entre analyse et synthèse à partir de ce qu'en dit BACHELARD¹⁹¹. Pour elle, dans l'expérience de LAVOISIER, les deux opérations semblent symétriques. Il s'agirait simplement de vérifier que l'eau est for-

182. Dans les *Leçons sur la dissociation* de 1864, DEVILLE emploie une fois le terme « synthèse » mais en un sens qui rejoint le procédé logique démonstratif (voir la page 152).

183. BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 91-110.

184. *Ibid.*, p. 111-131.

185. *Ibid.*, p. 100.

186. *Ibid.*, p. 102.

187. *Ibid.*, p. 108-109.

188. *Ibid.*, p. 95.

189. [*ibid.*, p. 102-103]. Pour une analyse détaillée de la mise au point de ces expériences, voir [GOLINSKI 1994].

190. BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 105.

191. *Ibid.*, p. 109-110.

mée d'hydrogène et d'oxygène par séparation, puis par recombinaison, ce qui semble s'opposer à ce que BACHELARD écrivait en 1953 dans *Le matérialisme rationnel*, à savoir qu'il n'y a pas symétrie entre les deux termes dans la mesure où la synthèse est en chimie « le processus même de l'invention »¹⁹². Mais en écrivant aussi qu'on « ne tente pas, dans la science moderne, des synthèses immédiates [mais] des synthèses formulées sur des bases théoriques bien explicites »¹⁹³ et en prenant comme point de départ de sa discussion la citation d'Auguste LAURENT, « la chimie d'aujourd'hui est devenue la science des corps qui n'existent pas », il prend principalement en compte la synthèse organique qui s'est présentée au milieu du XIX^e siècle comme un programme en relation avec la chimie structurale. Il choisit finalement un épisode particulier de l'histoire de la chimie qui a donné au mot « synthèse » une signification liée à la chimie organique. Or je pense que si le chimiste raisonne effectivement « à partir d'un monde recommencé »¹⁹⁴, il s'agit d'un monde recommencé matériellement tout autant qu'à partir d'idées. Et ce renouveau matériel trouve sa source dans les techniques de production des corps. L'ancrage des expériences de DEVILLE dans la complexité des opérations minéro-métallurgiques le montre.

Il faut donc réserver le mot de « synthèse » à cette démarche spécifique de la chimie organique quand se sont posées à elles des questions structurales avec de nombreuses étapes de préparation induisant l'idée du mécanisme chimique. C'est pourquoi, lorsque B. BENSAUDE-VINCENT reprend la question de la symétrie entre analyse et synthèse avec les travaux de BERTHELOT, elle est conduite à distinguer chimie minérale, où la synthèse apparaît souvent comme le symétrique de l'analyse, de la chimie organique dans laquelle l'analyse ne donne pas la clé de la synthèse, mais juste la composition des corps¹⁹⁵. Mais même avec cette distinction, finit-elle par conclure, l'aspect productif de l'activité chimique et la faculté des chimistes à faire travailler la matière restent décisives. Ainsi, le programme de synthèse organique de BERTHELOT que j'évoquerai en page 170 n'a jamais été réalisé en totalité selon la démarche déductive qu'il préconisait¹⁹⁶. La synthèse organique s'est développée grâce à des voies diverses permettant d'obtenir des corps « factices », véritables outils de connaissance, englobant l'invention technique et la synthèse industrielle¹⁹⁷. Nous verrons par ailleurs que BERTHELOT était beaucoup plus impliqué dans l'activité manufacturière que ce que ses écrits ne laissent transparaître (voir la page 181).

Le schéma d'une méthode commune aux chimistes de cette époque est donc celui d'un cheminement logique à base d'opérations de préparations de corps contrôlées par des analyses et traduit par des graphismes, des symboles, des relevés de mesures et quelques relations algébriques, soit un ordre mélangeant techniques matérielles, graphiques, algébriques (un peu dans le cas de DEVILLE) et concepts, un « ordre mixte », pour reprendre Françoise WAQUET¹⁹⁸. C'est une dialectique permanente entre production de corps et techniques d'analyses qui soutient les raisonnements. Ce faisant, grâce à cette technicité, les chimistes répondent à des problèmes posés par le contexte scientifique ou technique en produisant des faits, en travaillant et en redéfinissant des concepts et donc, en produisant des connaissances sur la matière.

192. BACHELARD 1953, p. 23.

193. *Ibid.*, p. 23.

194. *Ibid.*, p. 22.

195. BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 115.

196. *Ibid.*, p. 118.

197. *Ibid.*, p. 122-127.

198. WAQUET 2015, p. 161-162.

IV.3.2.5 Une définition polysémique des concepts nécessitant un lien fort aux appareils

Le résultat de cette dialectique est que, dans une phase de recherche destinée à poser les bases d'une représentation nouvelle comme la dissociation, les concepts sont essentiellement définis par leur relation à la manipulation des appareils. Ils sont opératoires au sens défini en page 105 à propos de la première définition de la dissociation en 1857. Pour conclure sur cet aspect, je vais synthétiser et approfondir les ambiguïtés déjà décelées à propos des concepts de tension de dissociation et d'état dissocié. Un premier usage du concept de tension de dissociation a été repéré dans une publication de 1863 « Sur le phénomène de la dissociation de l'eau »¹⁹⁹. À propos de la flamme oxhydrique, DEVILLE fait un parallèle avec la tension de vapeur saturante en écrivant que « la quantité de corps dissocié, à une température donnée, sera proportionnelle à la tension de dissociation exprimée en millimètres de mercure, comme la quantité de vapeur formée au dessus d'un liquide à une certaine température est proportionnelle à la tension maximum de sa vapeur »²⁰⁰. Il ne dit rien de plus sur cette tension mais cette définition comporte une zone d'ombre dans la mesure où il faudrait préciser de quel(s) corps cette valeur représente la pression. Un calcul de cette dernière est donné dans les « Leçons sur la dissociation » en 1864 reposant sur l'estimation de la fraction d'eau formée dans le chalumeau oxhydrique à partir de la valeur estimée de la température de flamme qui est de 2500°C²⁰¹. Cette fraction d'eau formée ne représente que quarante-quatre centièmes de la masse totale du mélange tonnant. DEVILLE écrit alors que la pression de l'eau est de 334 millimètres de mercure, c'est-à-dire quarante-quatre centièmes de la pression atmosphérique et celle du gaz tonnant, qu'il appelle aussi la tension de dissociation de la vapeur d'eau, de 423 millimètres²⁰². Donc, dans son calcul, cette tension représente le rapport de la masse non combinée sur la masse totale d'un mélange de gaz tonnant, multipliée par la pression atmosphérique. Or rien ne dit que cette valeur est égale à la somme des pressions de chaque gaz. Mais en l'absence de représentation plus précise de l'état gazeux, et avec le refus de la loi d'AVOGADRO*, il manque des éléments à DEVILLE pour poser une définition plus précise (voir la figure IV.14).

Prenons une masse de 18 grammes d'eau, soit une mole. Une dissociation de 56% laisserait 0,44 moles d'eau, donnerait 0,56 moles de dihydrogène et 0,28 moles de dioxygène, la réaction chimique étant : $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$. La fraction molaire de gaz dissociés dans le mélange final est donc égale à $\frac{0,56+0,28}{0,44+0,56+0,28} = 0,656$. Si le mélange est à la pression de 760 mmHg, la somme des pressions des gaz dissociés représente donc $0,656 \times 760 = 499$ mmHg. Elle n'est donc pas égale à la masse d'eau dissociée divisée par la masse totale, multipliée par la pression (soit ici 423 mmHg).
En revanche, avec un cas du type : $2 \text{HCl} = \text{H}_2 + \text{Cl}_2$, le même calcul donne une égalité.

FIGURE IV.14 – Une explication des ambiguïtés du raisonnement de DEVILLE définissant la tension de dissociation en 1864 par un raisonnement chimique actuel

Cette difficulté revient dans les « Leçons » de 1864. DEVILLE donne d'abord la même dé-

199. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 200.

200. Les *millimètres de mercure* expriment une mesure de pression avec comme correspondance 760 mm pour une atmosphère [ibid., p. 200].

201. Pour cela, DEVILLE compare la chaleur dégagée par la combinaison d'un gramme de gaz tonnant et la chaleur nécessaire pour le porter à sa température de combustion, il en déduit la fraction de mélange tonnant qui doit se combiner pour atteindre cette température. Cette estimation nécessite d'avoir une valeur estimée de la chaleur latente de dissociation (voir la page 139) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 290]

202. Ibid., p. 290-291.

finition que celle annoncée à propos de la température de flamme : « la tension de dissociation nous permettra d'estimer la proportion des éléments séparés en milieu d'une masse gazeuse dont une partie restera encore combinée » mais indique ensuite : « dans la combinaison imparfaite, la tension de dissociation représentera également la proportion des éléments non encore combinés aux éléments déjà réunis »²⁰³. Le rapport n'est donc plus défini de la même manière la deuxième fois. Dans son étude sur l'oxydation et la réduction de métaux et de leurs oxydes de 1857, DEBRAY avait quant à lui raisonné sur un rapport de pressions pour chercher un déterminant de la réaction chimique. Il y a donc en chimie, l'idée que les pressions agissent sur les réactions chimiques mais avec à ce moment une grande indétermination de la définition de ce que serait une tension de dissociation dans le cas de mélanges de gaz. Avec par ailleurs le débat non tranché sur la validité de la loi d'AVOGADRO * et une représentation de la matière non atomiste, il est certain que ce type de calcul n'a rien d'évident à cette époque.

Curieusement, cette imprécision mathématique ne gêne pas considérablement l'avancée des travaux de DEVILLE car la tension de dissociation sert essentiellement comme un concept opératoire, dont le lien direct avec les théories mécaniques de la chaleur n'est pas fait sur le plan métrologique. Dans la publication « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeur »²⁰⁴, DEVILLE souligne ainsi qu'il est impossible de « calculer la tension de dissociation de l'acide carbonique à cette température, car une portion des gaz dissociés a pu se recombinaison pendant le refroidissement »²⁰⁵. Il s'agit simplement pour lui d'argumenter à l'aide du concept en indiquant que la tension de dissociation limite la réaction²⁰⁶. En fait, à ce stade, une expression mathématique de la tension de dissociation n'a de sens qu'en relation avec une configuration matérielle déterminée et la seule situation dans laquelle DEVILLE peut donner un calcul est celle du chalumeau. Dans les Leçons de 1864, il donne ainsi la formule reproduite en figure IV.15, dans laquelle x représente la fraction des gaz combinés dans une flamme en fonction de la température de flamme T et de la chaleur libérée par la combinaison Q , à laquelle il faut ajouter une correction quand le produit de combustion est un gaz condensable comme la vapeur d'eau²⁰⁷. Cette fraction x , qui permet selon DEVILLE de remonter à la tension de dissociation n'a en fait de signification que relativement au problème précis de la flamme. Dans les expériences dans les tubes, ces tensions de dissociation ne pourraient pas être évaluées ainsi, ni même mesurées. Ce sont juste des concepts permettant d'analyser les expériences.

Une deuxième ambiguïté conceptuelle concerne la définition précise de l'état dissocié. Elle apparaît principalement à propos de la dissociation de l'acide carbonique donnant de l'oxygène et du monoxyde de carbone car ce dernier n'est pas un corps simple comme le prévoit la définition de départ (voir la page 137). Dans la publication correspondante, « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs »²⁰⁸, DEVILLE donne une définition laissant une part de liberté d'interprétation sur cette ambiguïté : la dissociation est considérée comme un changement d'état « d'un corps composé en un mélange de corps moins complexes ou de corps simples »²⁰⁹. C'est moi qui souligne le *ou*, car on ne sait pas trop s'il désigne

203. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 295.

204. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a.

205. *Ibid.*, p. 731.

206. Il le fait dans les comparaisons des expériences entre les tubes chaud et froid et l'eudiomètre électrique par exemple (voir la page 140).

207. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 291.

208. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a.

209. *Ibid.*, p. 730.

La formule qui donne d'une manière générale la proportion des corps combinés à leurs éléments dans un mélange dont la température est T, est très-simple. Soient c la chaleur spécifique de la combinaison, c' et c'' la chaleur spécifique des éléments dont les équivalents sont a et b ; on a, s'il s'agit d'un gaz résultant de la combinaison simple de deux gaz, l'équation suivante, dans laquelle x est le rapport du poids des gaz combinés à la masse totale prise pour unité. Q étant la quantité de chaleur produite par la combinaison de l'unité de poids, on a :

$$\left[cx + \frac{ac' + bc''}{a + b}(1 - x) \right] T = Qx,$$

d'où l'on tire x et, si les gaz sont à la pression 760^{mm}, la fraction de 760^{mm} qui représente la tension de dissociation correspondant à la température T.

FIGURE IV.15 – Formule donnée par DEVILLE en 1864 pour calculer la fraction des gaz combinés dans une flamme en fonction de sa température [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 291]

une alternative entre les types de mélanges obtenus ou souligne une synonymie entre « corps moins complexes » et « corps simples ». La définition initiale, tout en évoluant vers une clarification par une analogie avec le changement d'état physique, commence donc à se transformer implicitement, sans qu'il soit apporté de précision. De même, dans l'étude du dard du chalumeau (voir la page 143), DEVILLE assimile le monoxyde de carbone à un produit dissocié²¹⁰. Mon interprétation de cette transformation sera développée plus tard. Il s'agit du résultat de la confrontation du concept avec la définition qu'en donnent les atomistes qui eux, entendent par dissociation, séparation en molécules plus petites. Pour des raisons de clarté, j'ai choisi de ne pas développer ici la controverse sur les densités anormales. J'y reviendrai en détails dans le chapitre suivant. Dans cette phase des recherches de DEVILLE, les concepts ont donc de grandes ambiguïtés de définitions mais permettent de tenir des raisonnements sur les appareils qui sont finalement indispensables au contrôle de leur usage correct.

IV.4 Le rôle des appareils dans les rhétoriques de la preuve et de l'expertise technique

Les « Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique le 18 mars et le 1^{er} avril 1864 »²¹¹, publiées en 1866, sont une narration de l'ensemble des travaux de dissociation dans laquelle DEVILLE adopte le schéma rhétorique de la *méthode expérimentale*. L'objectif de cette section est de comprendre les raisons de ce choix et le rôle qu'y jouent les appareils après quoi leur place dans la rhétorique de l'expertise sera examinée car cette dernière compte aussi dans l'énonciation des faits.

210. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b, p. 886.

211. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866).

IV.4.1 Les « Leçons sur la dissociation » de 1864 guidées par le schéma rhétorique de la *méthode expérimentale*

Ces « Leçons » sont essentiellement une compilation de toutes les publications auxquelles j'ai fait référence jusqu'à présent²¹². On y trouve les mêmes passages, les mêmes formulations, complétées par des remarques ou des détails supplémentaires sur des calculs qui ne sont d'ailleurs pas très nombreux. Il ne s'agit en aucun cas d'un texte exposant une théorie mathématisée ou présentée sous une forme axiomatique, avec des principes, des lois et leurs conséquences. Leur fil directeur est certes une démonstration mais elle est essentiellement matérielle. Pour cerner complètement les objectifs de ces leçons, il faudrait par ailleurs déterminer à qui elles s'adressent en priorité. La formulation adoptée dans les premières lignes laisse penser qu'elles sont destinées à être lues devant les membres de la SCP* car DEVILLE utilise par exemple l'expression « la leçon que je vais professer devant vous »²¹³, mais il est probable qu'elles aient été également rédigées dans l'optique d'une diffusion vers un public plus large après publication. Enfin, comme cette dernière ne s'est faite qu'en 1866, il est possible également qu'elles aient été remaniées après 1864. Elles constituent finalement un texte intéressant à analyser du point de vue des moyens utilisés dans la rhétorique de la preuve scientifique.

J'identifie dans le plan adopté par DEVILLE le schéma directeur de la « méthode expérimentale » telle que la décrivent le chimiste Michel-Eugène CHEVREUL depuis les années 1850 et le physiologiste Claude BERNARD dans les années 1860, professeur au Collège de France depuis 1856²¹⁴. Cette méthode consiste à formuler une hypothèse encadrée par deux catégories de faits : les « faits-observations » et les « faits-expériences ». Ces derniers permettent de « contrôler » l'hypothèse au sens où il faut prendre le résultat de l'expérience tel qu'il advient pour éventuellement reprendre l'hypothèse. BERNARD l'appelle *méthode a posteriori* et CHEVREUL, *a posteriori expérimentale*²¹⁵. Selon moi, ce schéma apparaît dans les *Leçons* dans la mesure où elles laissent apparaître les trois étapes principales : observations, hypothèse puis expérimentations. Suivent deux chapitres centrés sur des « applications », pour l'un, puis sur la critique de l'usage de la dissociation par les atomistes pour l'autre. Ces deux chapitres permettent de donner encore plus de poids à l'intérêt de la dissociation.

212. « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860c] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860b]; « Sur les phénomènes de dissociation », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859]; « Sur le phénomène de la dissociation de l'eau », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 196]; « De la densité des vapeurs à des températures très élevées », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863a]; « Dissociation de l'eau-Deuxième communication », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863b]; « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a]; « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864d]; « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique; décomposition de l'ammoniaque », [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865a]; « Du phénomène de la dissociation dans les flammes homogènes » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1865b].

213. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 255.

214. Jean GAYON montre que beaucoup d'idées de BERNARD sur la méthode expérimentale se trouvaient chez CHEVREUL, professeur au Muséum national d'histoire naturelle, où BERNARD sera élu comme professeur de physiologie générale en 1868 [GAYON 1996b, p. 78-79]. Les réflexions de BERNARD paraissent dans l'*Introduction à l'étude de la médecine expérimentale* [Paris, Baillères et fils, 1865]. Voir : [ibid., p. 75-91]. Celles de CHEVREUL sont présentes en 1856 dans « Lettres adressées à M. Villemain » [CHEVREUL 1856] et selon Jean GAYON dans un autre ouvrage précédant celui-ci, *De la baguette divinatoire, du pendule dit explorateur et des tables tournantes au point de vue de l'histoire, de la critique et de la méthode expérimentale* [GAYON 1996b, p. 78].

215. Ibid., p. 76, 78, 83.

IV.4.1.1 Place des appareils ouverts de dissociation dans le schéma de la *méthode expérimentale*

Une hypothèse de départ sous forme d'une analogie formulée à partir d'« observations »

La première étape des « Leçons » est constituée de deux chapitres destinés à amener une hypothèse par un développement de plusieurs observations. Il ne s'agit pas d'observations brutes mais de phénomènes discutés relativement à plusieurs concepts jusqu'alors utilisés en chimie mais criticables selon DEVILLE. Le début de ce chapitre explique en quoi les nouvelles conceptions de la chaleur rendent caduques les notions d'*affinité élective** et de *cohésion** (voir la section IV.1.1). DEVILLE commence par critiquer l'utilisation de la notion de *force* en chimie et affirme que la seule chose importante est la recherche des effets de ces supposées forces. Cela vaut en particulier pour la distinction entre combinaison chimique, similaire à la dissolution, et simples mélanges que l'on doit étudier sous l'angle de leur comportement à la chaleur « exprimée en quantité ou travail »²¹⁶. Pour lui, combinaison et dissolution sont semblables en ce qu'elles représentent un *changement d'état* associé à une modification profonde des propriétés physiques alors que les propriétés d'un mélange sont une moyenne de celles de ses constituants²¹⁷. Il donne ensuite plusieurs exemples liés à la voie humide, signe de sa volonté de généraliser, par exemple les contractions de volumes, les dissolutions ou le comportement de la sève dans les arbres²¹⁸.

Le deuxième chapitre aborde le cas des combinaisons gazeuses et sert de transition pour amener l'hypothèse. DEVILLE raisonne en termes de transformation de mouvement à l'échelle microscopique comme dans cette explication par exemple : « lorsque deux molécules gazeuses, de nature différente, sont susceptibles de se combiner, elles se précipitent l'une sur l'autre et l'anéantissement de leur mouvement, engendre de la chaleur dont l'intensité est égale à la force vive qui correspond au travail détruit »²¹⁹. Il expose alors le calcul de la chaleur latente de l'eau présenté dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1863 (voir la page 139)²²⁰ et montre que le même raisonnement sur la flamme hydrogène/chlore permet de conclure que la combinaison de ces deux gaz dégage une chaleur latente de 352,3 calories. Les calculs sont accompagnés de l'idée de changement d'état associé à la fixité de la température, conduisant à introduire l'analogie entre dissociation et vaporisation et à définir la notion de *tension de dissociation*²²¹, mais avec toujours la même ambiguïté que celle constatée en pages 140 et 149, c'est-à-dire en parlant globalement de la tension de la « vapeur d'eau » dissociée sans distinguer clairement hydrogène et oxygène²²².

L'énoncé de l'hypothèse en forme d'analogie La deuxième étape des « leçons » est l'exposé de l'analogie, posée à partir du troisième chapitre comme une hypothèse de départ à « démon-

216. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 259.

217. [ibid., p. 260-261]. Dans cette optique, la diffusion d'un gaz dans un autre est différente de la dissolution [ibid., p. 264].

218. J'en donne quelques détails plus loin pour discuter la difficulté à faire vraiment rentrer ces recherches dans le schéma de la méthode expérimentale (voir la page 156).

219. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 279-280.

220. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863c, p. 199.

221. À partir de la page 289.

222. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 291]. Il propose ensuite la formule examinée précédemment donnant en règle générale la proportion des corps combinés si l'on connaît la chaleur de combinaison et la température de flamme (voir la page 150).

trer »²²³. Il est nécessaire de citer intégralement ce passage :

Si dans tous les faits qui viennent d'être exposés²²⁴ nous remplaçons le mot condensation par le mot combinaison, le mot ébullition par le mot décomposition ; si au lieu de parler d'un liquide qui donne des vapeurs, on parle d'un corps composé qui se résout en ses éléments, si on fait intervenir la chaleur latente des vapeurs, on voit que tout est absolument parallèle dans les phénomènes qu'on attribue aujourd'hui à l'affinité et à la cohésion. La nomenclature reste la même, seulement il faut trouver un mot qui dans les phénomènes de la transformation partielle d'un corps composé en ses éléments, corresponde à l'évaporation ou transformation partielle d'un liquide en vapeur. C'est le mot *dissociation* que j'ai proposé depuis longtemps et que je vous propose encore aujourd'hui d'adopter pour exprimer le fait correspondant à ce que nous appelons *évaporation*. Dans la décomposition partielle d'un corps, la tension de dissociation nous permettra d'estimer la proportion des éléments séparés en milieu d'une masse gazeuse dont une partie restera encore combinée. Dans la combinaison imparfaite, la tension de dissociation représentera également la proportion des éléments non encore combinés aux éléments déjà réunis²²⁵.

La « démonstration » de ces propositions constitue la troisième étape, opérée par le récit des expériences analysées précédemment²²⁶.

La démonstration de l'analogie grâce aux appareils Les expériences sont intégralement décrites mais pas dans l'ordre chronologique. L'étude de la flamme est en tête de récit en tant qu'expérience « synthétique », au sens où l'on s'intéresse à une combinaison. DEVILLE reprend donc ici le terme « synthèse » au sens d'une combinaison chimique qui fait preuve dans une démonstration, ce qui conduit à penser qu'un tel usage du terme *synthèse* est préféré à cette époque pour la phase de narration expérimentale²²⁷, d'où une difficulté ultérieure en histoire des sciences avec ce terme, les publications étant les principales sources. Cette expérience est essentielle pour lui car elle apporte la preuve directe qu'il existe un lien entre composition des gaz et température en différents points de la flamme. Elle permet donc de démontrer l'analogie avec la vaporisation, la fraction des gaz combinés diminuant quand la température augmente.

Les autres expériences dans les tubes sont exposées exactement comme dans les publications parues depuis 1863²²⁸. Comme leur interprétation est basée sur l'idée que la matière est supposée placée dans un état dissocié dépendant de la température puis que des circonstances physiques conduisent à des recombinaisons différentes des corps de départ, il n'est plus nécessaire d'avoir recours au concept d'affinité chimique. DEVILLE est ainsi en train de mettre en ordre sa propre *mécanique chimique*. Alors qu'à la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e

223. DEVILLE écrit : « pour démontrer ces propositions, on peut employer deux systèmes d'expériences », à savoir, des décompositions ou bien des combinaisons à température fixée [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 296].

224. Il s'agit des raisonnements des deux premiers chapitres sur les contractions de volumes, de phénomènes de diffusions à travers des membranes et les températures atteintes par les flammes oxydrique et chlore/hydrogène.

225. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 295.

226. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 296.

227. Voir la discussion en page 146.

228. Je rappelle que ces expériences concernent : deux tubes concentriques dont l'un est poreux, un tube garni de morceaux de porcelaine, les tubes chaud et froid et le dispositif de prélèvement des gaz dans le dard du chalumeau (voir la section IV.3).

siècle, le terme *réaction* signifie que la matière répond à une sollicitation du chimiste²²⁹, pour lui, elle ne fait que prendre un état dépendant de la température puis des actions mécaniques diverses provoquent une séparation et une recombinaison des corps simples. La dissociation n'est donc pas pensée comme une décomposition chimique provoquée par une action extérieure²³⁰.

IV.4.1.2 L'exposé des perspectives d'applications pratiques et philosophiques

Les faits de départ présentés comme des applications pratiques Le quatrième chapitre donne des « applications des phénomènes de dissociation à l'explication des réactions chimiques »²³¹. On y retrouve les expériences de la publication de 1857, « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur »²³². Viennent ensuite des observations sur la dissociation du chlorure de magnésium soumis à un courant rapide d'hydrogène faites avec CARON²³³ et déjà citées en 1859 dans l'un des articles publiés dans les *Archives des sciences physiques et naturelles de Genève* (voir la page 105)²³⁴. DEVILLE critique ensuite la loi d'**action des masses*** en reprenant les expériences de DEBRAY sur les oxydes métalliques (voir la page 93) et l'importance de la « tendance à la décomposition que l'eau et l'oxyde de fer manifestent en présence de leurs éléments » en fonction de la température pour expliquer le sens d'une réaction chimique²³⁵. Il fait aussi un parallèle avec une réaction d'un gaz (l'hydrogène sulfuré) sur une solution de carbonate de potasse, signe de sa volonté de généraliser la dissociation à l'explication des réactions en solution. D'ailleurs, ces deux exemples concernent des **déplacements doubles*** et non de simples décomposition, indiquant que la dissociation est pour DEVILLE appelée à expliquer l'ensemble des transformations chimiques. Il évoque ensuite des décompositions simples en suggérant notamment celle du carbonate de chaux, mais sans entrer dans les détails. Enfin il interprète la méthode de l'agent minéralisateur (voir la page 56) par les états dissociés²³⁶. On reconnaît donc dans cet enchaînement d'« applications » toutes les expériences minéro-métallurgiques des années 1850 à l'origine de la dissociation mais qui ont finalement été reclassées en applications dans ces leçons.

Critique de la position atomiste sur les « densités anormales » Le cinquième chapitre clôt la leçon par l'évocation des densités anormales et des controverses qui sont en train de naître²³⁷.

229. Voir : [LASZLO 1993, p. 133-134].

230. Les expériences de dissociation de l'eau pourraient sembler identiques à la décomposition de l'eau de LAVOISIER de 1785. Mais l'utilisation d'une paroi poreuse montre que Deville conceptualise la transformation chimique différemment. LAVOISIER faisait circuler des gouttes d'eau dans un canon de fusil porté au rouge duquel ne sortait que l'hydrogène, l'oxygène étant supposé avoir réagi avec le métal [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 103]. C'était donc une action chimique qui décomposait l'eau tandis que pour DEVILLE, dans la dissociation, d'après la définition de 1857, « il y a décomposition spontanée en ce sens qu'aucun phénomène chimique n'intervient pour la déterminer » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a, p. 857].

231. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 330.

232. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1857a.

233. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 337-339.

234. Cette expérience est décrite en détails dans : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 271]. Elle semble assez spectaculaire : soumis au chauffage intense et à un grand débit d'hydrogène, le chlorure de magnésium libre du chlore qui se recombine à de l'hydrogène pour donner de l'acide chlorhydrique et du magnésium ayant la propriété d'attaquer la silice du verre. Des fumées se forment par reformation de chlorure de magnésium sous forme de « vésicules ».

235. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 341.

236. *Ibid.*, p. 344-353.

237. *Ibid.*, p. 353-374.

DEVILLE expose essentiellement des problèmes qui se posent avec la correspondance entre les poids équivalents et les volumes occupés. Deux appareils, également ouverts mais chargés de mettre en évidence des flux de chaleur, sont exposés pour opposer des arguments aux atomistes qui supposent que la vapeur d'un corps composé est forcément formée de deux types de molécules plus petites dès lors que le volume occupé devient trop grand par rapport aux conséquences de la loi d'AVOGADRO*. J'analyserai ce conflit dans le chapitre suivant en considérant le point de vue des atomistes et en montrant comment ce dernier modifie le sens du concept de dissociation (voir la page 205). Dans ces leçons, ce thème n'est pas un enjeu majeur pour DEVILLE mais il lui permet de prouver sa compétence à intervenir sur des questions de philosophie chimique et de donner à ses recherches la capacité à contredire les explications des chimistes atomistes, ces questions étant devenues sensibles depuis le congrès de Karlsruhe de 1860²³⁸. Ce premier congrès international de chimie n'a en effet pas réussi à trancher complètement les divergences entre chimistes sur la notation atomique et les définitions des termes *atome*, *molécule* ou *équivalents* mais a convaincu la communauté des chimistes de l'importance de la loi d'AVOGADRO et oriente une majorité d'entre eux vers l'acceptation du système des poids atomique de GERHARDT et des définitions de l'*atome** et de la *molécule** selon Auguste LAURENT, datant de 1846. Par exemple, WURTZ les reprendra dans son *Dictionnaire de chimie* à partir de 1869²³⁹.

La conclusion des « Leçons » est un hommage à plusieurs savants ayant inspiré l'idée de la chaleur latente appliquée à la combinaison chimique : son frère Charles qui a découvert en 1849 une forme nouvelle de soufre « caractérisé par une quantité de chaleur qu'il conserve » et pouvant être rapprochée des corps endothermiques, c'est-à-dire les combinaisons se formant avec absorption de chaleur²⁴⁰, FAVRE et SILBERMANN auteurs de travaux de calorimétrie et de réflexion sur la chaleur latente libérée pendant les réactions chimiques. Il cite également Jules RÉGNAULD, dont j'ai évoqué les travaux sur le lien entre forces électromotrices et chaleurs latentes (voir la page 120)²⁴¹.

IV.4.1.3 Distorsion entre cheminement de recherche et narration des expériences

L'analyse du plan des *Leçons sur la dissociation* qui précède permet de discuter le rôle de la narration des recherches dans le mécanisme de production des faits. Ma discussion va reposer d'une part sur le fait qu'il existe une différence entre l'ordre chronologique des recherches et l'ordre dans lequel elle sont exposées et d'autre part sur la difficulté pour DEVILLE à suivre parfaitement le schéma logique de la méthode expérimentale à laquelle il ne se réfère d'ailleurs pas explicitement mais que j'identifie pour ma part dans le plan de ses leçons.

Concernant ces difficultés tout d'abord, les exemples donnés dans le premier chapitre pour justifier l'existence d'une chaleur latente de combinaison chimique sont enchaînés de manière confuse. DEVILLE donne d'abord le résumé de ses expériences de 1860 sur les contractions de volumes dans les liquides, justifiant l'idée de « chaleur qui devient latente dans le nouveau composé ». Puis il explique qu'un solide qui se dissout doit aussi absorber progressivement de

238. Il indique ainsi à la fin de ce chapitre que « cette solution n'est pas indispensable à la marche de la science », affirmant donc le caractère secondaire de ce problème [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 374].

239. [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 179]. Voir les définitions de WURTZ dans le glossaire : entrées « *atome** selon WURTZ » et « *molécule au sens de WURTZ** ». Je redonne quelques informations sur le congrès de Karlsruhe en page 206.

240. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866)]. Henri DEVILLE a développé cette idée sur les corps explosifs à base d'azote dans [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860d].

241. Voir dans la conclusion : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 376].

la chaleur²⁴². Il fait alors un rapprochement avec des expériences de diffusion de GRAHAM montrant la séparation de sels par leur migration à vitesses différentes à travers des membranes poreuses, et évoque la montée de sève dans les arbres qui serait une « dissolution tellement étendue d'acide carbonique et de matières organiques ou minérales puisées dans la graine ou dans le sol qu'on peut y considérer toutes les molécules comme absolument libres ou séparées par la chaleur latente qui s'y est accumulée »²⁴³. Arrivée dans les feuilles, cette sève serait soumise à un phénomène de concentration et à des modifications au contact des éléments de l'air, provoquant la naissance de combinaisons chimiques « suivant une formule déterminée à l'avance par la vitesse de la circulation, la nature des feuilles et les circonstances physiques nécessaires à la vie du végétal »²⁴⁴. Pour finir, il évoque une expérience de BERTHELOT de synthèse de l'acide formique par dissolution de monoxyde de carbone dans de la potasse (voir la page 198) en affirmant que l'extension de la dissolution apporte de la chaleur latente à l'oxyde de carbone qui peut alors se combiner à la potasse²⁴⁵. Il s'agit donc essentiellement de suppositions qui cependant se soutiennent les unes et les autres pour aboutir à l'existence vraisemblable d'une chaleur latente.

De plus, DEVILLE a des difficultés à définir précisément le concept de chaleur latente et indique par exemple que les « dissolutions contiennent (et ce ne sera vrai qu'en puissance) toute la chaleur que l'eau et le sel ont absorbée pendant le développement du phénomène ». Cette précision sur la chaleur stockée *en puissance* est surtout destinée à souligner le rejet du calorique comme substance. Parallèlement, DEVILLE laisse apparaître l'influence des conceptions nouvelles de la chaleur en indiquant que cette chaleur rendue latente est « autant de chaleur disparue, et par conséquent transformée en mouvement des molécules, ou si l'on veut en affinité, si on appelle ainsi la force qui engendre ce mouvement »²⁴⁶. Il est ennuyé lorsqu'il cherche à justifier qu'il a conservé le terme de *chaleur latente* malgré son origine substantialiste. Cependant, dit-il, « on peut raisonner sur la chaleur latente comme si elle pénétrait réellement dans la vapeur d'un liquide, ou dans les éléments séparés d'une combinaison » car « on simplifie le langage et on facilite les explications »²⁴⁷. Dans ce premier chapitre, DEVILLE impose finalement une intuition plus qu'il n'explique l'analogie qu'il entend développer. C'est pourquoi un deuxième chapitre plus structuré donnant des calculs de chaleurs latentes des gaz entrant en combustion dans des flammes et d'estimations des *tensions de dissociation* est nécessaire.

Deuxièmement, la formation de l'analogie ne s'est pas faite exactement comme indiqué dans les leçons. Même si des raisonnements sur des flammes ont effectivement servi à son élaboration, j'ai montré dans la section IV.3 qu'elle est surtout précisée au fur et à mesure des expériences sur les tubes ouverts. Or, dans ses leçons, DEVILLE présente ces dernières comme des « faits-expériences », tout en modifiant leur ordre chronologique, comme si elles n'avaient servi

242. *Ibid.*, p. 267-270.

243. *Ibid.*, p. 273-274.

244. [*ibid.*, p. 274]. DEVILLE avait déjà cité des exemples physiologiques et mentionné FERNET dans un des mémoires publiés aux *Archives de la Société de physique et d'histoire naturelle de Genève* (voir la page 123).

245. L'acide formique ainsi obtenu est une substance qui libère de la chaleur quand on la décompose. Ce cas de figure est rare, avec certains dérivés explosifs de l'azote. DEVILLE l'interprète par le fait que la combinaison se fait au sein d'une dissolution étendue entre des corps pris à l'*état naissant** [*ibid.*, p. 277]. Je reviens sur cette synthèse de BERTHELOT dans le chapitre suivant (voir la page 198).

246. *Ibid.*, p. 270.

247. Voir : [*ibid.*, p. 293]. E. ANTZOULATOS souligne cette difficulté à passer de la chaleur-substance à la chaleur-mouvement [ANTZOULATOS 2016, p. 144].

qu'à vérifier l'analogie alors qu'elles ont aussi permis de l'élaborer²⁴⁸. Par exemple, il conclut le paragraphe sur la dissociation de l'eau dans les tubes concentriques, dont l'un poreux, par : « voilà donc le fait de la dissociation de l'eau démontré au moyen d'agents physiques »²⁴⁹. De même, des expériences sur le chlorure de magnésium et l'hydrogène menées avec CARON sont présentées comme applications alors qu'elles ont été citées en 1859 pour réfléchir au concept de dissociation²⁵⁰. Étant donné mes conclusions sur le lien fort entre *expérimentation* et *observation* (voir la page 108), cette difficulté n'est pas surprenante. La séparation stricte entre *faits-observations* et *faits-expériences* est difficile à admettre si l'on remet en cause la possibilité d'une d'observation brute au départ. Enfin, la définition de la tension de dissociation restant imprécise, la robustesse logique de la méthode expérimentale est affaiblie.

Ces « Leçons sur la dissociation » sont donc finalement une reconstruction narrative de travaux effectués dans un ordre chronologique différent afin de les faire entrer dans le schéma logique de la méthode expérimentale. Cette différence entre processus d'investigation au moment de recherches nouvelles et mise en forme logique de celles-ci par leur narration doit être examinée par rapport à la question du fait scientifique.

IV.4.1.4 La méthode expérimentale comme schéma narratif essentiellement

Si les faits nouveaux résultent d'une adaptation d'un cadre conceptuel à des techniques matérielles, ils doivent également être sous-tendus par des techniques narratives comme l'ont montré S. SHAPIN et S. SCHAFFER (voir la page 24) ou Christian LICOPPE. Qu'en est-il dans le cas présent ?

L'affirmation d'une orientation méthodologique et philosophique pour renforcer les faits

La première explication de ce choix de DEVILLE est que ce schéma narratif, courant à cette époque mais néanmoins pas unique, correspond à la volonté d'afficher des orientations philosophiques sur ce que doit être une méthodologie scientifique et des valeurs sur le rapport de la science à la société.

Tout d'abord, pour DEVILLE, ce schéma est compatible avec les injonctions de son premier maître DUMAS qui prône « une confiance sans bornes accordée à l'expérience » et la nécessité en chimie de « faire des théories pour les faits, et non chercher des faits pour les théories préconçues »²⁵¹. Le choix narratif permet aussi de montrer qu'il respecte l'exigence annoncée en début de leçon consistant à privilégier les effets des phénomènes plutôt que les « forces inconnues qui les gouvernent »²⁵². C'est dans cette optique qu'il faut comprendre aussi le soin qu'il met à discuter la question des densités anormales. Il veut s'opposer à ce qu'il considère comme des théories élaborées trop légèrement. Ensuite, même si beaucoup de vérifications quantitatives manquent, la mise en valeur de l'expérience sur le dard du chalumeau dans les « Leçons »

248. Il y a d'ailleurs en tête du récit une phrase laissant entendre justement que les expériences dans les tubes ont permis de forger l'analogie : « la méthode synthétique [l'expérience de combinaison dans le dard du chalumeau] n'a été qu'une vérification des conséquences théoriques auxquelles l'analyse [les expériences de décomposition dans les tubes] m'avait conduit » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 296].

249. *Ibid.*, p. 308.

250. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 272.

251. Voir la réédition des « Leçons sur la philosophie chimique » de DUMAS [DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 4].

252. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 258]. DEVILLE rejette aussi ces forces en tant que « causes inconnues » [*ibid.*, p. 258] et « causes occultes », cette dernière expression signifiant que l'on ne sait même pas dans quelle unité l'exprimer [*ibid.*, p. 259].

montre une volonté de valoriser une science dont l'intention est de procéder à des vérifications quantitatives. Même si la mesure des températures est approximative, la mise en avant de l'expérience, en tête du récit, suggère que la preuve par la mesure revêt une grande importance pour DEVILLE, spécialiste, rappelons-le, des méthodes d'analyses précises. Pour autant, il n'a pas les moyens métrologiques de prouver directement la dissociation. Il ne peut qu'appuyer ses raisonnements par des analyses comme je l'ai montré en section IV.3 mais comme cette méthode expérimentale est compatible avec l'idée de vérification métrologique, DEVILLE s'en sert pour donner de l'assise à ses travaux. Enfin, le choix d'un chapitre entièrement consacré à des applications pratiques montre sa conception d'une science utile à la société. Le choix du schéma rhétorique d'exposition des faits est donc associé à des valeurs méthodologiques, philosophiques et culturelles. En ce sens, les faits sont *chargés* d'une conception de la science plutôt que d'une théorie.

DEVILLE affiche de cette manière sa méfiance à l'égard des *théories*, même s'il ne les rejette pas, les nouvelles perspectives apportées par les théories mécaniques de la chaleur ayant sa faveur. Il indique alors que ses leçons sont destinées à « donner une notion succincte des expériences qu'[il] tente depuis un grand nombre d'années sur les phénomènes chimiques produits par la chaleur, et les idées [qu'elles ont] suggérées »²⁵³. Si la Société Chimique lui avait demandé de présenter « un système de faits et une théorie bien coordonnée, [il aurait] décliné l'honneur [...] de parler sur un sujet aussi difficile »²⁵⁴. Il veut donc avancer avec prudence tout en étant capable de tenir compte « des progrès incessants que la théorie mécanique inventée et admirablement développée par M. Jules Robert MAYER d'Heilbronn, a introduits dans la science contemporaine »²⁵⁵. Son ambition est donc d'annoncer avec rigueur des faits nouveaux tout en montrant qu'il est capable de les relier aux nouvelles théories mécaniques de la chaleur. Il nous donne d'ailleurs dans cette introduction la raison pour laquelle il a su se former à ces dernières : son amitié avec Émile VERDET (1824–1866), professeur de physique à l'ENS*, qui les a exposées devant la SCP* en 1862²⁵⁶. Mais il se situe pour sa part dans la catégorie des producteurs de faits, envisageant une sorte de division du travail : pour sa part, les faits, pour d'autres - à condition qu'ils soient rigoureux- les théories. Le style de la publication lui permet finalement d'affirmer cette position et de donner aux faits une plus grande force, puisqu'ils sont le produit des recherches d'un spécialiste de leur production. Cette posture de DEVILLE indique une forme de séparation, dans ce type de chimie et peut-être, la question mérite d'être étudiée, dans les sciences physiques en général, entre le travail d'élaboration des faits et celui de la mise en forme théorique.

Il ne faudrait pas conclure cependant de ce qui précède que la *méthode expérimentale* n'est qu'un artifice narratif. Si DEVILLE procède à une réécriture de la logique de ses recherches, cela ne veut pas dire qu'il ne raisonne pas, à chaque expérience et dans chacune des publications qui se succèdent entre 1863 et 1865, par la méthode du contrôle d'une hypothèse. Ce principe est présent mais la différence avec la logique des *Leçons* est que, pendant les recherches, l'hypothèse mute en permanence. Parfois, il s'agit de vérifier que des corps composés ont été séparés en corps simples, parfois la présence d'un corps composé est accepté comme produit

253. [ibid., p. 255] puis réitère cette distance par rapport à tout système théorique au début de la conclusion, en sous-entendant que d'autres sont meilleurs théoriciens que lui [ibid., p. 375].

254. Ibid., p. 255.

255. Ibid., p. 256.

256. VERDET 1862.

de dissociation, parfois la tension de dissociation est vue comme une véritable pression, parfois comme un rapport de quantités. De plus, les concepts se rajoutent progressivement les uns aux autres, si bien qu'à aucun moment, au cours des recherches, une hypothèse n'est clairement formulée comme dans les « Leçons ». Cette distinction entre méthode expérimentale en tant que rhétorique et contrôle d'hypothèses tel qu'il est effectivement réalisé dans le déroulement des recherches donne donc de l'intérêt au *contexte de découverte*. Des critères de scientificité importants pour l'épistémologie existent en effet dans cette phase de découverte de faits nouveaux sous la forme de contrôles permanents d'hypothèses par la réponse d'appareils alors qu'au moment de la narration des expériences, on observe plutôt l'adoption de normes rhétoriques (j'y reviens dans le paragraphe suivant) et un travail sur la logique d'exposition des faits. Cette différence entre moments de la production scientifique permet aussi de comprendre en quoi la détermination du positionnement philosophique de DEVILLE est une question délicate, peut-être même, vaine, dans la mesure où l'affichage philosophique qu'il donne à ces travaux ne doit pas toujours être pris au pied de la lettre. On ne peut pas le considérer comme « inductiviste », car son hypothèse initiale n'est pas induite par l'observation mais travaillée en permanence au cours des recherches. Je ne pense pas non plus qu'il soit *positiviste*, au sens d'Auguste COMTE (1798–1857), parce qu'il serait sceptique à l'égard des forces et des atomes. En fait, le rejet de l'atome est à rapprocher de sa position équivalentiste et celui des forces et de l'affinité correspond à leur substitution progressive par ceux de dissociation, chaleur latente et tension dans le contexte plus global de leur remise en cause (voir la section IV.1.1). De plus, la méthode expérimentale, selon GAYON, est dirigée contre COMTE en ce qu'elle réhabilite la « méthode hypothétique » et la notion de cause²⁵⁷ au sens de « cause prochaine » ou « cause déterminante », c'est-à-dire de condition nécessaire déterminant un phénomène, différente d'une *cause première*. DEVILLE, dans ses « Leçons sur la dissociation », montre justement qu'il ne rejette pas l'idée de cause prochaine en faisant une distinction entre les types de causes. Il dénomme par exemple « cause occulte » les forces et l'affinité, qui doivent être rejetées au profit de l'observation des effets²⁵⁸. Affinité et cohésion sont aussi appelées « causes premières » et ne représentent « rien de réel à l'esprit »²⁵⁹. En revanche, il accepte de considérer le choc entre molécules comme la « cause de la chaleur »²⁶⁰. De même, « la condensation des vapeurs est le phénomène le plus semblable, dans sa cause et dans ses effets, à la combinaison chimique »²⁶¹.

Un effet de mise en conformité avec une norme rhétorique de l'époque La deuxième explication de ce choix narratif est que pour rendre des travaux accessibles à la majorité de ses pairs, DEVILLE doit se conformer à des standards de narration des expériences. On peut alors demander par quels contacts il les a assimilés. Existe-t-il des liens entre DEVILLE, BERNARD et CHEVREUL, et peut-être plus largement avec d'autres savants, sur le plan de la méthodologie expérimentale et de la rédaction des publications ?

Un premier élément de réponse vient de la mise en évidence du rôle croissant du laboratoire de l'ENS au début des années 1860 dans les institutions scientifiques parisiennes. Des relations existent alors entre DEVILLE et BERNARD à propos de la thèse de chimie physiologique de

257. GAYON 1996b, p. 77-78.

258. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 257, 259, 306.

259. *Ibid.*, p. 280.

260. *Ibid.*, p. 304.

261. *Ibid.*, p. 303-304.

FERNET ou par l'intermédiaire de Louis GRANDEAU (voir la page 122)²⁶². Un autre élément consiste à considérer le collectif *minéro-métallurgique* plus vaste auquel appartient DEVILLE et à se demander si ce type de méthodologie y est courant ou non. Il n'est pas possible, dans le cadre de cette thèse d'examiner toutes les structures rhétoriques des publications d'ingénieurs, de professeurs des Mines et de minéralogistes mais Jean GAYON remarque que cette partie du « dispositif épistémologique Bernardien » n'est pas la plus originale, et convient, pour BERNARD comme pour CHEVREUL, à toutes les sciences expérimentales et d'observation²⁶³. La référence à cette méthode est donc certainement très répandue à ce moment.

L'existence de standards rhétoriques dans les récits d'expérience à une époque donnée a été analysée par Christian LICOPPE. Dans son étude couvrant les XVII^e siècle et XVIII^e siècle, il analyse cette rhétorique chez les physiciens (ou philosophes naturels) et les chimistes français et anglais et la manière dont elles font preuve²⁶⁴. Plusieurs phases montrant que la preuve expérimentale ne s'est pas toujours appuyée sur les mêmes ressorts littéraires sont alors mises en évidence. A la fin du XVII^e siècle le récit d'expérience suit un modèle argumentatif du type « X fit et X vit » (X désignant une personne) puis au XVIII^e siècle « X vit » est plutôt remplacé par une tournure passive du type « il se produit ». À ce moment seulement, la question de la répliquabilité de l'expérience devient centrale en relation avec l'utilité du phénomène observé. Dans la deuxième partie du XVIII^e siècle, l'analyse des controverses sur l'électricité entre Benjamin FRANKLIN (1706–1790) et l'abbé NOLLET (1700–1770) montre que FRANKLIN construit un système d'explication dans lequel plusieurs faits sont liés entre eux et sont répétables tandis que son rival s'appuie toujours sur la preuve spectaculaire, type d'argumentation qui s'éteindra à la fin du XVIII^e siècle au profit des critères d'exactitude et d'établissement de lois²⁶⁵. C. LICOPPE met par ailleurs en évidence l'interaction entre marqueurs littéraires et instruments dans la mesure ou chacun de ces changements de style rhétorique va de pair avec un nouveau rapport aux appareils. Dans l'épilogue, il indique que le début du XIX^e siècle est caractérisé par une place importante accordée aux instruments donnant lieu à une narration expérimentale en deux temps, le récit « phénoménal » indiquant la préparation matérielle de l'expérience puis le phénomène observé suivi du récit théorique.

Si DEVILLE se tourne vers la rhétorique de la méthode expérimentale c'est donc aussi très certainement parce qu'elle correspond à une norme de l'époque assez largement répandue. Les faits se trouvent alors renforcés parce qu'ils sont ordonnés dans une leçon qui les rend accessibles à une diffusion plus efficace. Pour ce faire, DEVILLE opère une reconstruction narrative, d'abord en formant une hypothèse de départ, puis en ordonnant ses travaux pour valider cette dernière. Il l'annonce d'ailleurs au début de ses « Leçons » : « j'interviendrai l'ordre de mes travaux pour rendre au public plus facile à suivre l'exposition que j'ai à faire »²⁶⁶. La *méthode expérimentale* apparaît alors comme une méthode normative de présentation des travaux afin que

262. La thèse de FERNET suit en effet le schéma de la méthode expérimentale : d'abord une discussion en introduction sur une série d'observations et de « faits secondaires » concernant l'absorption des gaz par le sang puis l'énonciation de la question suivante : l'absorption des gaz suit-elle une loi classique établie par DALTON et HENRY ou une loi des proportions définies, c'est-à-dire un mécanisme chimique ? Le développement de la thèse consiste ensuite en des expériences pour répondre à cette question. On y constate d'ailleurs un grand nombre de mesures, plus que chez DEVILLE. Pour les questions posées en introduction : voir [FERNET 1858, p. 132]. Des travaux de BERNARD sont cités [*ibid.*, p. 128, 218].

263. GAYON 1996b, p. 75, 79.

264. LICOPPE 1996.

265. *Ibid.*, p. sqq. 179.

266. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed. 1866), p. 296.

leur propension à créer de nouvelles connaissances soit véritablement jaugeable par ceux qui partagent ces mêmes valeurs méthodologiques. Cependant, nous allons identifier par la suite d'autres rhétoriques du récit d'expérience, signifiant que tous les chimistes ne se conforment pas nécessairement au même schéma et que je rattacherai pour ma part au stade où se trouve un domaine du savoir (voir la page 232).

IV.4.2 La rhétorique de l'expertise technique

Un autre type de rhétorique s'appuyant sur la maîtrise technique apparaît plus généralement dans les publications. Il s'agit de prouver aux lecteurs que le laboratoire de l'ENS est compétent dans le domaine des hautes températures et que les faits qui en sont issus sont par conséquent difficiles à contester. Cela passe par plusieurs techniques d'écriture. Le premier moyen est l'utilisation d'expressions sous-entendant que le laboratoire de l'ENS est un lieu de référence. Par exemple dans son article de 1857 sur l'oxydation de métaux ou la réduction d'oxydes métalliques, DEBRAY se réfère à la *dissociation* en précisant qu'il continue avec DEVILLE son étude au laboratoire de l'École normale²⁶⁷. Dans sa publication sur les températures élevées et la fusion du platine, il invoque également la réputation du laboratoire de l'École normale et de DEVILLE dans ce domaine²⁶⁸. Ce dernier met aussi beaucoup de poids dans les déclarations consistant à sous-entendre que son laboratoire est devenu une référence dans le domaine des hautes températures²⁶⁹ ou dans celui des phénomènes de diffusion de gaz²⁷⁰. On voit alors émerger dans les discussions de l'Académie des sciences des « renvois d'ascenceurs » entre métallurgistes et les frères DEVILLE qui permettent à chacun de gagner en autorité. Par exemple, en 1864, le métallurgiste Louis CAILLETET, ancien auditeur libre de l'EMP puis directeur d'une forge familiale à Chênecières (Côtes d'or) cite les travaux de DEVILLE sur la perméabilité du fer à haute température dans l'une de ses premières études concernant un problème de soufflures apparaissant sur des pièces sortant d'un four à souder²⁷¹. Cette question le rapproche de DEVILLE qui juge sa communication très intéressante et très concluante tout en rappelant les phénomènes de *rochage** et l'apparition de bulles dans le platine laminé²⁷². Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE intervient à son tour pour faire le lien avec des phénomènes de dégagement de gaz observés sur des laves en cours de refroidissement²⁷³. De même, Frédéric Margueritte (1824-1891), fils du fondateur de la Compagnie parisienne du gaz et membre du laboratoire de PELOUZE²⁷⁴ s'intéresse à quelques questions métallurgiques en 1864/1865 dont les expériences seront reproduites par DEVILLE au laboratoire de l'ENS²⁷⁵. Il utilise à cette occasion les tubes imperméables vernissés mis au point par Deville²⁷⁶. Ces observations sur la perméabilité des métaux et ces techniques circulent et sont donc citées dans tout un groupe de physiciens

267. DEBRAY 1857a, p. 1018.

268. DEBRAY 1861b, p. 81.

269. Par exemple : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1856d].

270. Par exemple, sur les phénomènes de diffusion de gaz à travers des parois, il indique que les expériences qu'il décrit ont été faites depuis près de dix ans à son laboratoire et qu'elles présentent donc un intérêt pour la question de la diffusion des gaz [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861a, p. 525].

271. [CAILLETET 1864, p. 327]. Je réprécise le contenu des études de CAILLETET en page 348.

272. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864c, p. 329.

273. C. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864, p. 332.

274. Sur MARGUERITTE, voir : [TROOST p. d.]. Sur le laboratoire de PELOUZE, voir la page 178.

275. [BOUSSINGAULT et al. 1872, p. 228]. Mentionné également dans l'introduction de la thèse : [BOUDOUARD 1901].

276. MARGUERITTE 1865, p. 62.

et chimistes métallurgistes non seulement pour résoudre des problèmes techniques mais aussi pour leur permettre de renforcer une réputation d'expert.

Un deuxième moyen pour prouver l'expertise est de mettre en valeur des liens professionnels qui vont dans ce sens. Par exemple, pour expliquer comment il en est venu à utiliser des techniques de parois poreuses pour étudier la dissociation (voir la page 129), DEVILLE indique que son laboratoire est familier depuis une dizaine d'années de phénomènes dont « les causes [sont] assez éloignées de [ses] études habituelles » mais qui méritent d'être publiés « d'après le conseil de M. JAMIN, si compétent dans [ces] matières », en raison « des applications qu'elles peuvent recevoir »²⁷⁷. La technique d'*endosmose** apparaît donc dans cette publication comme un sujet d'échange entre savants, dont l'un, JAMIN, est reconnu dans le domaine des corps poreux (voir la page 130). Ce dernier n'est pas cité parce qu'il a collaboré à l'étude dont l'article fait l'objet mais parce qu'il permet d'augmenter encore la reconnaissance de l'expertise du laboratoire de l'ENS. De même, dans l'étude du dard du chalumeau, DEVILLE prend soin de citer ceux qui l'ont conseillé, comme s'il voulait signifier dans quel groupe il se situe. L'idée lui serait ainsi en grande partie venue de « rapports journaliers » avec Théophile SCHLÆSING, directeur de l'École d'application des manufactures de l'État et Paul DEMONDÉSIR (1825–1909), professeur dans cette même école, qui forme des polytechniciens aux métiers des manufactures de tabac. Tous deux sont, de par leur position institutionnelle, des spécialistes des opérations de chauffe. Leurs conseils et l'intérêt qu'ils portent aux travaux de DEVILLE valident la pertinence de ces derniers²⁷⁸. Ainsi ressort un autre rôle de la maîtrise de savoir-faire techniques dans le processus d'affirmation d'un fait. L'exposé de faits scientifiques gagne en force si l'auteur peut justifier d'une expertise incontestable dans un domaine technique.

IV.5 L'ouverture d'une ligne de recherche (1864-1867)

IV.5.1 Discontinuités et continuité

Les « Leçons sur la dissociation » se présentent comme le texte fondateur d'une ligne de recherche nouvelle d'abord en ce qu'elles associent plusieurs discontinuités. Une rupture au niveau des idées tout d'abord, dans la mesure où DEVILLE cherche à balayer les concepts d'affinité et de force chimique au profit de ceux de chaleur latente et de travail en se plaçant dans la perspective des nouvelles théories mécaniques de la chaleur. Une rupture technique ensuite, car, en profitant du temps libéré par la présence de nombreux collaborateurs au laboratoire, il élabore des appareils spécifiques à l'étude de la dissociation n'ayant plus un lien aussi étroit avec les appareils d'ateliers et associés à des analyses chimiques plus nombreuses. Une rupture sociale enfin, dans la mesure où DEVILLE garantit à ses travaux un maximum de visibilité à l'extérieur des cercles experts minéro-métallurgiques en les imposant comme des curiosités nouvelles. La faculté de monstration des appareils combinée à leur aptitude à apporter de l'expertise renforce alors la puissance des faits. Non seulement sont-ils des observations indiscutables, mais aussi des manifestations spectaculaires de phénomènes nouveaux manifestés à haute température en

277. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1861a, p. 524-525.

278. Indications biographiques sur SCHLÆSING : voir page 67. Quant à DEMONDÉSIR, c'est un polytechnicien (promotion 1873 voir le site [En ligne : *La famille polytechnicienne p. d.*, consulté en mars 2015] - Nom complet : PIERRON-DEMONDESIR). On trouve dans les documents numérisés de la Bibliothèque nationale de France, un cours de 1863 à son nom intitulé *Sur la production et les emplois de la chaleur*.

un lieu réputé et par des savants experts : des gaz s'échangent à travers une paroi poreuse, on enflamme de l'hydrogène de manière inattendue, une flamme de plusieurs centimètres de long est disséquée, des températures jusqu'alors inaccessibles sont obtenues sans problèmes et permettent la fusion du platine et les « affinités » sont renversées par modification des débits de gaz. Et non seulement ces phénomènes surprenants sont manifestés, montrés avec éclat, mais en plus, DEVILLE, épaulé par DEBRAY et TROOST et adoubé par RIVOT, SCHLÆSING ou DUMAS peut les expliquer. Il donne ainsi à voir quelque chose de nouveau. Il propose un regard suscitant l'espoir qu'un grand nombre de phénomènes pourraient être expliqués par une approche reposant sur un cadre conceptuel inspiré des théories mécaniques de la chaleur, débarrassé de notions contestables (de son point de vue) comme les forces chimiques ou l'affinité. Cette action individuelle de DEVILLE visant à imposer ces discontinuités sera célébrée plus tard dans les années 1880 par les thermodynamiciens mais sur le plan théorique, tout reste à faire.

Néanmoins, cet acte individuel ne peut se comprendre que relativement aux groupes d'où sont issus la technicité, les idées générales, les méthodologies de recherche et leur rhétorique d'exposition qui représentent quant à elles des éléments de continuité. Car, finalement, dans cette période, DEVILLE poursuit l'idée développée en 1857 dans sa première publication sur la dissociation (voir la page 102) dont j'ai montré qu'elle résulte de la spécialisation d'une idée générale ancienne. Autre élément de continuité, par rapport à la méthode chimique cette fois, ce raisonnement est tenu grâce à une dialectique propre à la chimie consistant à alterner les situations de réactions chimiques avec les analyses. Dans cette perspective, DEVILLE met de son côté tous les moyens, permis par la situation favorable du laboratoire pour démontrer et perfectionner son idée d'analogie avec le changement d'état physique. En prenant corps conceptuellement, celle-ci permet alors la production d'une nouvelle série de faits incontestables en lien avec un travail de création matérielle, de conceptualisation et une méthodologie de traitement des données. Les *états dissociés* dépendent de la température et sont observables, en principe, par des pressions de dissociation, ou alors par des mesures de composition de mélanges gazeux. Pour DEVILLE, ils remettent en cause l'*action des masses**. Plus qu'un phénomène, la dissociation chimique est donc à ses yeux un système d'explication. Ancrée dans les expériences minéro-métallurgiques, cette nouvelle voie de recherche sera beaucoup utilisée par la suite dans les recherches de métallurgie et de chimie minérale par voie sèche.

IV.5.2 Une voie possible et contingente au sein de la *mécanique chimique*

Les « Leçons sur la dissociation » jouent dans les travaux de DEVILLE un rôle analogue à celui des manuels scientifiques. L. FLECK souligne à propos de la science moderne l'importance de ces derniers pour former « les lignes directrices de futures recherches » et présente finalement les publications comme les carreaux d'une mosaïque que le manuel vient assembler²⁷⁹. J.-R. BERTOMEU-SÁNCHEZ, A. GARCIA-BELMAR et B. BENSUADE-VINCENT montrent par ailleurs à propos de la classification des éléments au XIX^e siècle, ou encore les termes d'atomes et de molécules, que les manuels scolaires participent à la créativité scientifique, non pas au sens d'une découverte mais parce qu'ils permettent un classement des connaissances dans un but didactique avec pour conséquence l'émergence de nouvelles questions²⁸⁰. Les *Leçons devant*

279. FLECK 1935 (trad. 2008), p. 209.

280. Voir [BERTOMEU SÁNCHEZ, GARCIA BELMAR et BENSUADE-VINCENT 2002, p. 250] et [GARCIA BELMAR, BERTOMEU SÁNCHEZ et BENSUADE-VINCENT 2005].

la *SCP** destinées à présenter un ensemble de travaux devant une société savante puis à un public plus large jouent un rôle similaire en rassemblant les publications et en réorganisant leurs résultats. Par la suite, le terme de *mécanique chimique* apparaît explicitement dans les « Leçons sur l'affinité professées devant la société chimique le 28 février et le 6 mars 1867 », publiées en 1869, qui reprennent l'ensemble des idées des *Leçons* de 1864 en donnant une large place à un exposé sur les notions d'énergie, de travail et aux nouvelles théories mécaniques de la chaleur la reliant à l'agitation moléculaire²⁸¹. La perspective d'ensemble d'une mécanique chimique est donc fixée dans ces deux Leçons. La structuration en manuels plus complets ou en chapitres de traités universitaires sera ensuite assurée par d'autres collaborateurs comme Alfred DITTE (1843–1908) et DEBRAY (voir la page 293).

DEVILLE ne poursuivra pas de réflexions théoriques analogues à celles des thermodynamiciens et ne sera plus à la manœuvre sur ces questions à la fin des années 1860²⁸². Cependant, il indique dans les *Leçons sur l'affinité* de 1867 une voie de recherche complémentaire à la sienne, qui effectivement, comme va le montrer la deuxième partie, donnera à la dissociation une nouvelle envergure. Il s'agit d'interrogations sur des réactions de liquides ou de solides libérant un gaz et présentant une limitation par la pression du gaz, constatations intéressantes vis à vis du concept de tension de dissociation. En citant des expériences de GERNEZ concernant le dégazage de gaz dissous²⁸³ et de DEBRAY sur la limitation de décompositions par la pression²⁸⁴, il fixe alors la perspective de s'intéresser de plus près à ces phénomènes. La deuxième partie débutera sur ce passage de témoin car il s'accompagne d'une nouvelle phase de création matérielle.

Il y a donc finalement ouverture d'une ligne de recherche surtout parce qu'un cadre conceptuel cohérent et nouveau a été formé dans la continuité des travaux des années 1850 et des modes de pensée des minéro-métallurgistes, avec la perspective complémentaire d'interpréter plus généralement ces réactions limitées par la valeur de la pression. Cette voie n'a pas le statut d'une discipline à ce stade mais représente une mécanique chimique possible que l'ensemble des chimiste est encouragé à envisager. DEVILLE réalise donc à ce moment un acte de prospective. Prenant des risques dans la justification de son analogie (qui lui vaudront de sévères critiques), il met de côté la rigueur indiscutable d'hypothèses de calcul de température de flamme pour faire comprendre à quel point, selon lui, l'avenir des idées chimiques sur la réactivité est du côté d'une analogie avec les changements d'état de la matière dans laquelle des paramètres physiques macroscopiques (température ou pression) sont essentiels. Il puise cette conviction dans la connaissance fine des problèmes métallurgiques et des tours de main de manipulation des gaz à haute température et sa maîtrise de la conception d'appareils lui permet de faire accepter cette conviction par les autres. J'identifie dans ce point une dimension contingente de la manifestation des faits scientifiques.

281. Voir [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869)]. Je renvoie à l'analyse qu'en fait E. ANTZOULATOS [ANTZOULATOS 2016, p. 152-163]. Dans une publication de 1869 sur le chlorure d'azote, qui se décompose en dégageant de la chaleur, il en vient également à remplacer le terme de chaleur latente par celui d'énergie potentielle [ibid., p. 163].

282. Voir la deuxième partie.

283. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 62.

284. Ibid., p. 60.

IV.5.3 La charge du néerlandais VAN DER KOLK contre la dissociation (1866)

Cette voie de recherche nouvelle se heurte cependant à une opposition et à des critiques dont l'une d'elle, très radicale, vient du chimiste néerlandais Hendrik Willem SCHROEDER VAN DER KOLK (1836–1867) et conduit d'ailleurs DEVILLE à répondre dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* en 1867²⁸⁵. Publiées dans les *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, en français, ces critiques concluent à une « réfutation en règle » de la « théorie » de DEVILLE²⁸⁶. Cet affrontement ne durera pas, non par résolution du conflit mais en raison du décès à trente et un an en 1867 de VAN DER KOLK. Fils d'un physiologiste néerlandais célèbre, ce chimiste travaille entre 1864 et 1867 sur le lien entre les théories mécaniques de la chaleur et les réactions chimiques, ce qui explique ses critiques très pointues sur les raisonnements de DEVILLE qui contiennent plusieurs ambiguïtés²⁸⁷. La lecture de son texte montre par ailleurs que l'idée de la dépendance de l'état dissocié à la température lui pose problème, comme à d'autres chimistes²⁸⁸. Voyant les « Leçons sur la dissociation » comme une production rivale de ses propres travaux, VAN DER KOLK s'inquiète que cette « théorie » (que DEVILLE s'est pourtant défendu d'établir) paraisse « de plus en plus prendre pied dans la chimie »²⁸⁹.

Seul un court paragraphe initial accorde un peu de crédit à la pensée de DEVILLE qui remet en cause « l'affinité », « l'état naissant » et la « la force catalytique »²⁹⁰. Ensuite, la « théorie » est « réfutée » en quatre étapes, correspondant aux quatre points principaux qui, selon VAN DER KOLK, la caractérisent : la constatation que les températures de flamme sont inférieures aux températures calculées, la dépendance de la température de décomposition à la pression, l'analogie entre l'état de vaporisation et l'état dissocié puis la définition de la *tension de dissociation*²⁹¹. Dans la première critique, VAN DER KOLK remet en cause l'exactitude des estimations des températures de flamme et indique par un calcul que la température initiale des gaz de combustion peut avoir une conséquence sur leurs valeurs, ce que DEVILLE admet mais ne considère pas comme démontrable par le calcul présenté par VAN DER KOLK²⁹². Le concept de *tension de dissociation* fait l'objet de plus vives attaques dans les trois autres critiques. VAN DER KOLK pense que l'analogie stricte entre vaporisation et dissociation est trop hasardeuse et qu'on ne dispose pas de suffisamment de données pour l'affirmer²⁹³. En particulier, la conséquence d'une augmentation de pression sur les températures de flamme n'est pas suffisamment connue pour lui. Il objecte également qu'on ne peut pas transformer du gaz tonnant en vapeur d'eau par compression pour réfuter l'analogie avec le changement d'état²⁹⁴. La critique la plus forte sur la tension de dissociation donne une idée sur ce qui peut déclencher des controverses, à savoir un manque de clarté dans la définition des concepts quand ils ne sont pas reliés à une

285. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867.

286. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 446.

287. Voir les pages 140, 140 et 167.

288. On peut trouver une notice biographique sur VAN DER KOLK en néerlandais [SNELDERS 1971]. Un résumé en anglais donne les informations principales.

289. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 418.

290. *Ibid.*, p. 418.

291. *Ibid.*, p. 419-420.

292. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867, p. 68.

293. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 429-430.

294. [*ibid.*, p. 430]. En réponse à cette critique, les expériences sur les flammes du début des années 1870 montreront que l'augmentation de pression fait croître la quantité combinée (voir la page 353).

grandeur physique précise²⁹⁵. DEVILLE emploie le terme de « tension » mais désigne plutôt une fraction massique occupée dans le mélange. VAN DER KOLK ne manque pas d'attaquer cette démonstration hasardeuse en rappelant qu'il n'est pas possible de passer d'une fraction massique de vapeur d'eau de 0,44, résultant de la combinaison partielle d'un mélange tonnant oxygène/hydrogène, au calcul d'une pression par simple multiplication de cette fraction par la pression totale, et ceci en raison de la contraction de volume lors de la réaction²⁹⁶. Dans une note de bas de page, il critique par ailleurs le manque de rigueur mathématique général de la « théorie » de DEVILLE²⁹⁷. Dans sa réponse, DEVILLE montre que ce calcul lui a posé problème en signalant qu'il aurait fait un « lapsus » dans ses « Leçons sur la dissociation », corrigé depuis dans ses cours publics, et qu'il aurait dû diviser les fractions massiques par les densités²⁹⁸.

Finalement, VAN DER KOLK, connaisseur des théories mécaniques de la chaleur, conteste la possibilité d'une analogie formelle entre dissociation et vaporisation. Il n'y a pas pour lui de correspondance entre les causes de la vaporisation et de la réaction chimique ni d'analogie dans les effets²⁹⁹. Cela interroge sur le statut de l'analogie. Celle de DEVILLE a principalement un rôle heuristique tandis que VAN DER KOLK voudrait qu'elle soit formelle et soit vérifiable dans les équations des phénomènes. L'analogie en sciences peut donc prendre plusieurs formes mais apparaît comme omniprésente dans le travail d'investigation dans un domaine nouveau. À la fin de son article, VAN DER KOLK conteste une à une les conclusions des expériences de DEVILLE sur la flamme de monoxyde de carbone et sur les tubes ouverts. Pour lui, la cause de la limitation des réactions constatée par DEVILLE ne réside pas dans l'existence d'une tension de dissociation mais s'explique par d'autres facteurs comme par exemple la non uniformité des températures des gaz, ou le rôle d'un troisième corps comme le platine ou les tubes poreux³⁰⁰. Dans une situation où les faits sont exprimés à l'aide d'une interaction forte entre concepts opératoires et appareils, le contradicteur peut donc toujours remettre en cause la pertinence de l'appareil, ce qui représente une limite à ces phases de recherche de faits nouveaux et apparaîtra en deuxième partie comme l'origine de la nécessité d'une recherche de représentations formelles ou théoriques (voir la page 376).

Enfin, VAN DER KOLK rencontre un problème avec l'idée de la dissociation qui va apparaître par la suite comme le déclencheur de nouvelles réflexions en mécanique chimique. Il l'exprime ainsi : « il me semble difficile de comprendre pourquoi à 1200°C par exemple, quelques molécules se décomposeraient tandis que d'autres échapperaient à la décomposition, à moins que, ce qui n'est pas le cas ici, la décomposition des premières ne fût obstacle à celle des secondes en les refroidissant »³⁰¹. C'est l'étrangeté de cette idée, au cœur des raisonnements de DEVILLE, qui va provoquer la mise en tension d'une définition plus classique de l'équilibre inspirée de la conception de BERTHOLLET appelée « action des masses » et analysée dans le

295. J'ai pointé cette difficulté à propos de la tension de dissociation (voir la page 149).

296. J'ai expliqué ce problème en page 149.

297. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 420.

298. Respectivement par la densité de l'eau pour la fraction massique d'eau et du mélange tonnant pour la fraction de ce dernier. Voir la note (I) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867, p. 71]. Il n'en dit pas plus, mais cette correction n'est pas la bonne pour déterminer les pressions partielles. En fait, l'état des mélanges gazeux n'est pas bien cerné dans cette pensée rejetant la loi d'AVOGADRO* et considérant l'état dissocié comme une association particulière entre un corps composé et ses éléments.

299. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 434.

300. *Ibid.*, p. 442-445.

301. *Ibid.*, p. 443.

chapitre suivant³⁰². VAN DER KOLK indique même à la fin de son article une optique théorique qui lui semble préférable : « l'absence d'une théorie moléculaire de la combinaison chimique (analogue à celle de M. CLAUSIUS pour l'évaporation) est ici extrêmement sensible. Il ne me semble même pas impossible, a priori, que la décomposition partielle, qui devrait dépendre dans ce cas d'une action de masse, se laissât déduire d'une pareille théorie »³⁰³. Le scepticisme généré par l'idée de tension de dissociation provoque donc l'attente d'une évolution des idées concernant l'action des masses chez une partie des chimistes, évolution qui adviendra par la publication du chimiste autrichien Leopold PFAUNDLER (1839–1920) en 1867 (voir le chapitre IX).

Cette difficulté à admettre l'existence d'une *tension de dissociation* est courante. L'exemple cité ultérieurement du chimiste autrichien Adolf LIEBEN (1836–1914), qui intervient en 1865 dans le débat sur les densités anormales³⁰⁴, le montrera car il préfère se référer à l'idée d'actions qui s'opposent à propos des réactions limitées. Une courte polémique entre DEBRAY et le chimiste allemand MYERS à propos de la dissociation de l'oxyde de mercure en 1873 montre également que ce dernier n'accepte pas la généralité de l'idée des états dissociés (voir la page 272). Henri LESCŒUR, ancien collaborateur du laboratoire de l'ENS* mentionne aussi dans sa thèse de 1889 sur les hydrates des cas de travaux allemands des années 1870 contestant l'idée d'une tension de dissociation³⁰⁵. Je vais maintenant montrer que cette conception plus répandue de l'équilibre chimique, basée sur l'opposition entre deux actions, dites « actions de masses », guide d'autres recherches en voie sèche au même moment.

302. Sur le système de BERTHOLLET, voir la page 95.

303. SCHROEDER VAN DER KOLK 1866, p. 446.

304. Je détaille en page 210.

305. LESCŒUR est évoqué en page 257.



Objets et appareils de haute température en pharmaco-chimie, sources d'autres faits nouveaux (1850-1867)

Dans les années 1860, des faits de mécanique chimique en voie sèche sont établis dans des laboratoires parisiens situés sur un tout autre créneau que la minéro-métallurgie, ceux du Collège de France où exerce BERTHELOT et de WURTZ à la Faculté de médecine. Ce chapitre va montrer que ces lieux connus pour avoir joué un rôle important en chimie organique peuvent être considérés comme liés à des collectifs techno-scientifiques analogues à celui décrit précédemment, mais se consacrant cette fois à la pharmaco-chimie. Cependant, ces collectifs apparaîtront comme plus difficiles à cerner en raison d'une moins grande homogénéité institutionnelle que le collectif minéro-métallurgique de haute température dans lequel le corps des Mines joue un rôle structurant. C'est pourquoi il est possible de s'exprimer ici en termes de collectifs très proches mais pas totalement confondus. Cette situation permettra d'illustrer que la notion de collectif telle que je l'utilise est essentiellement définie par les objets d'étude, les appareils rendant leur manipulation possible, les outils graphiques et symbolique ainsi que les concepts utilisés. Ici nous verrons que les collectifs identifiés autour de BERTHELOT et WURTZ sont très proches sur le plan de la mécanique chimique mais diffèrent sur la question de l'atomisme.

V.1 L'exemple de BERTHELOT entre synthèse organique et emprunts techniques à DEVILLE

V.1.1 De la synthèse organique à la thermochimie

BERTHELOT, né en 1827 à Paris, entre en 1838 au Collège HENRY IV où il fait la connaissance en 1841 du futur philosophe Ernest RENAN (1823–1892) dont il restera très proche¹. Dès 1846, il fréquente comme lui le Collège de France et y suit les enseignements de PELOUZE, BALARD, DUMAS, BIOT, BERNARD et RÉGNAULT. Il obtient deux baccalauréats, le premier en lettres en 1846 et le second en sciences en 1848 après avoir suivi le cours de mathématiques spéciales du Collège HENRY IV. Ce goût pour la science se traduit par des études de médecine, dans les pas de son père², interrompues en 1850, puis par l'entrée cette même année dans le laboratoire privé de PELOUZE, en tant que préparateur, tout en obtenant une licence de sciences physiques à la Faculté des sciences de Paris³. BERTHELOT est ensuite nommé au Collège de France comme préparateur de BALARD en 1851. Son entrée dans le monde de la chimie coïncide donc à peu près avec celle de DEVILLE ou CAHOURS et fait suite également aux nombreux échanges de postes après la révolution de 1848 (voir la page 50).

Au Collège de France, les recherches de BERTHELOT sont abondantes⁴ : décomposition pyrogénée de l'alcool et de l'acide acétique, études d'isomérisation d'huiles essentielles à haute température⁵, formation d'ammoniaques composées, glycérine et corps gras, alcools polyatomiques, début d'études sur l'éthérification (1854), synthèse de l'alcool, synthèse de l'acide formique par action du monoxyde de carbone sur une solution de potasse (1855), études sur les sucres (1856), synthèse de carbures d'hydrogène⁶. Il présente en 1854 une thèse de doctorat, *Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux*, puis en novembre 1858 une thèse de pharmacie, après en avoir poursuivi le cursus d'étude, *Nouvelles recherches sur les corps analogues au sucre de canne*, pour obtenir le grade de pharmacien de 1^{ère} classe⁷. Son traité, *chimie organique fondée sur la synthèse*⁸ marque en 1860 une étape à la fin de ces premières années de préparateur au Collège de France en affirmant la nécessité de développer un programme de *synthèse organique*. Ce dernier, destiné à obtenir des molécules organiques de complexité croissante à partir de corps minéraux, recouvre dès la fin des années 1850 plusieurs enjeux dont celui de mettre fin à la notion de *force vitale**, mais aussi d'établir des connaissances sur les corps organiques par le pouvoir créateur de la synthèse⁹.

1. Pour des éléments détaillés de la biographie de BERTHELOT, de son amitié avec RENAN et de ses positions philosophiques, voir [JUNGFLEISCH 1913], [GAY-BELLILE et FAUQUE 2008], [JACQUES 1987] et [ANTZOULATOS 2016, p. 171-204].

2. Son père, médecin à Paris, de tendance politique républicaine, est actif pendant les épisodes sanglants des révolutions de 1830 et 1848. La jeunesse de BERTHELOT est détaillée dans : [JUNGFLEISCH 1913, p. sqq. 1]. Tous deux se retrouvent parfois dans un laboratoire installé dans la maison familiale [ANTZOULATOS 2016, p. 172].

3. [JUNGFLEISCH 1913, p. xvi]. Je reviens sur le laboratoire privé de PELOUZE en page 178.

4. [ibid., p. xix].

5. Ces études consistent à examiner le comportement d'essences de thérébenthine et de citron soumis à des températures de 250°C notamment du point de vue de la transformation isomérique suivie par densité et pouvoir rotatoire [ibid., p. 48-49] [BERTHELOT 1853a, p. 10-12].

6. JUNGFLEISCH 1913, p. xlv-lxvi.

7. Ibid., p. xx.

8. *Chimie organique fondée sur la synthèse*, en 2 tomes, Paris, Mallet-Bachelier, 1860.

9. Ainsi définie, la synthèse n'est pas la réciproque de l'analyse, ou plus exactement de la « décomposition ».

En 1859, BERTHELOT obtient la chaire de chimie organique de l'ESPP* à laquelle sera associé un laboratoire à partir de 1861 dont l'installation est cependant lente, si bien qu'il poursuit ses recherches au Collège de France jusque dans les années 1862-1863¹⁰. Chargé d'un cours de chimie organique en 1863 dans cette institution, il y obtient finalement une chaire de chimie organique, créée à son intention, en 1865¹¹. Avant 1868, il ne dispose pas officiellement de laboratoire¹² mais on peut supposer qu'il continue des recherches au Collège où il a ses habitudes¹³. Puis, en 1868 un laboratoire de chimie organique dont il obtient la direction est créé au Collège de France dans le cadre de la fondation de l'EPHE* (voir la page 254). Dans le milieu des années 1860, il débute des réflexions sur les chaleurs de réactions qui conduiront à de très vastes travaux de calorimétrie dans les années 1870, aboutissant au traité de 1879, *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*¹⁴, voie particulière pour étudier la réactivité chimique. Il est alors un expert des techniques calorimétriques¹⁵ permettant un programme de mesures de chaleurs de réactions liées aux application du *principe du travail maximum* (voir la page 230). Je ne développerai pas l'histoire des calorimètres qui sont dans un premier temps essentiellement consacrés à la voie humide. D'autres appareils qui les précèdent dans les années 1860 montrent en revanche une volonté de prendre en compte la voie sèche et une manière d'envisager l'équilibre chimique articulée à la synthèse organique complètement différente de l'approche de la dissociation¹⁶. Pour établir le portrait technique du laboratoire dans cette période, il m'a par conséquent fallu extraire des informations matérielles dispersées dans des publications où domine principalement la problématique de la synthèse. De manière analogue au laboratoire de l'ENS, les cahiers de laboratoire ont complété cette recherche mais leur densité les rend assez difficiles à lire. BERTHELOT y note une grande quantité d'informations et de relevés de mesures et s'en sert comme d'une trace exhaustive de sa réflexion. Peu de croquis de montages y apparaissent¹⁷. Ils m'ont servi principalement à cerner le découpage des recherches et à constater qu'une activité expérimentale sur les calorimètres n'apparaît qu'en 1869. Concernant la mécanique chimique de voie sèche avant les années 1870, trois points importants se

Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 186] et [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 111-119]. C'est pourquoi j'ai été amené à distinguer en première partie les couples de termes *analyse/synthèse*, qui convient à la chimie organique de cette époque et qui désigne deux opérations non symétriques, *décomposition/recomposition*, qui conceptuellement va de pair avec l'élément chimique et enfin *analyse/préparation*, qui lui désigne un processus cognitif général à la chimie ancré dans la manière dont sont utilisées les techniques (voir la page 146).

10. [JUNGFLEISCH 1913, p. xx-xxi]. Son biographe Jean JACQUES suggère qu'il n'aurait pas fait de recherches dans ce laboratoire de l'École de pharmacie, conservant ses « entrées et ses habitudes » au Collège de France [JACQUES 1987, p. 49] mais dans sa notice biographique, E. JUNGFLEISCH indique cependant qu'il y a mené quelques travaux, notamment sur l'acétylène, l'acide formique et divers hydrocarbure [JUNGFLEISCH 1913, p. XX-XXI].

11. [*ibid.*, p. xxiv] et [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 236].

12. JACQUES 1987, p. 65-66.

13. BALARD reste sur la chaire de chimie minérale jusqu'en 1876, année de son décès, puis est remplacé par Paul SCHÜTZENBERGER (1829-1897) [EMPTOZ 2008, p. 490].

14. BERTHELOT 1879a.

15. MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 237.

16. Du point de vue du système thermochimique, les années 1864/1870 représentent d'ailleurs une période qu'E. ANTZOULATOS qualifie de « science nomade », correspondant à une recherche multi-directionnelle [ANTZOULATOS 2016, p. 277]. Dans sa biographie à charge contre BERTHELOT, Jean JACQUES a écrit que ce choix de l'étude des phénomènes calorifiques est une « échappatoire », permettant à BERTHELOT de se retirer de la question de la synthèse organique, dépassé par les avancées de la chimie structurale [JACQUES 1987, p. 134-135], mais il me semble imprudent de tourner en dérision cette réorientation qui correspond à un mouvement plus général de l'intérêt des chimistes pour la mécanique chimique.

17. Ces cahiers de laboratoires sont disponible dans : [*Manuscrits de Marcelin Berthelot p. d.*].

distinguent finalement :

- À partir de 1850, des appareils ouverts de voie sèche servent dans un premier temps à la synthèse d'hydrocarbures pyrogénés.
- Après 1860 et les travaux sur les *éthers*, BERTHELOT utilise de préférence des systèmes clos pour étudier des équilibres, la technique des vases clos ayant par ailleurs été développée dans les années 1850 dans le cadre de la synthèse organique.
- Au cours des années 1860, BERTHELOT emprunte à DEVILLE quelques techniques de voie sèche en commençant à faire intervenir des considérations de thermochimie.

L'analyse de ces trois orientations va permettre de comprendre comment BERTHELOT contribue à l'élaboration d'un cadre conceptuel de mécanique chimique différent de celui de la dissociation.

V.1.2 La manipulation des *carbures pyrogénés* à l'origine de questions de mécanique chimique par voie sèche

Les liens entre interrogations de *mécanique chimique** de BERTHELOT et programme de *synthèse* organique ont été analysés par E. ANTZOULATOS¹⁸. Dans un mémoire de 1858 sur les hydrocarbures, BERTHELOT écrit par exemple que la synthèse totale permettra d'établir « l'identité des forces qui agissent dans la chimie minérale avec celles qui agissent dans la chimie organique, en montrant que les premières suffisent pour reproduire tous les effets et tous les composés auxquels les secondes donnent naissance »¹⁹. Il mentionne également des « faits » concernant des combinaisons et indiquant des « forces mises en jeu »²⁰. De premiers faits de mécanique chimique sont donc énoncés en relation étroite avec la synthèse organique. Cette mécanique s'annonce différente de la dissociation car pour BERTHELOT, la synthèse demande de déclencher « l'intervention des actions lentes, des affinités faibles et délicates »²¹, termes montrant que la prise en compte du temps occupera plus de place qu'en minéro-métallurgie de hautes températures. Ce lien incite donc à aller chercher dans les travaux des années 1850, les indices d'un savoir-faire technique en voie sèche et les objets d'études qui lui correspondent. Il en ressort que dans un premier temps, BERTHELOT conçoit beaucoup d'appareils ouverts destinés à manipuler des hydrocarbures. La configuration ouverte se présente donc ici comme adaptée au maniement des gaz, comme au laboratoire de DEVILLE, même si les températures recherchées sont moins élevées et si les montages sont plus simples.

V.1.2.1 Distillation sèche et tubes ouverts pour la synthèse

La distillation sèche, technique adaptée aux carbures pyrogénés La *distillation sèche** consiste à chauffer fortement un corps solide pour en extraire des composés liquides ou gazeux. Dans un volumineux mémoire de 1858, « Sur la synthèse des carbures d'hydrogène »²², BERTHELOT a recours à plusieurs montages ressemblant à ce type de distillation, technique de référence dans son laboratoire. Elle est utilisée par exemple pour produire des hydrocarbures à partir

18. ANTZOULATOS 2016.

19. BERTHELOT 1858, p. 71.

20. *Ibid.*, p. 74.

21. *Ibid.*, p. 71.

22. *Ibid.*

de formiate de baryte (voir la figure V.1)²³ ou d'acétate de soude²⁴. La question des carbures d'hydrogène revient de manière récurrente dans les travaux de BERTHELOT dans les années 1850 car l'enjeu pour lui est d'établir une chaîne de réactions permettant de synthétiser tous les corps organiques à partir de substances non organiques. Par exemple le formiate de baryte cité précédemment provient de l'acide formique, lui-même obtenu par réaction de monoxyde de carbone sur une solution de potasse. Sa distillation sèche fournit plusieurs hydrocarbures simples dont l'éthylène*²⁵. Référence technique au laboratoire de PELOUZE également, où BERTHELOT a fait une partie de son apprentissage (voir la page 178), ce type de distillation permet donc de travailler sur les hydrocarbures, que BERTHELOT nomme « substances pyrogénées » dans un article de 1851, « Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique »²⁶, et renvoie également à un objet techno-scientifique particulier : le goudron de houille²⁷. Dans cette publication de 1851 par exemple, BERTHELOT fait le lien entre les carbures d'hydrogènes obtenus à partir de l'acide acétique et ceux générés au cours de la distillation de la houille ou des huiles grasses et affirme que « la reproduction théorique de la naphtaline, de la benzine et probablement de l'acide phénique, en partant des corps simples qui les constituent, doit être regardée comme un fait accompli. En effet, on les obtient au moyen de l'acide acétique ; or on peut aujourd'hui faire de l'acide acétique de toutes pièces par plusieurs procédés »²⁸. La suite de mon analyse montrera que cette relation entre carbures pyrogénés et goudrons de houille est fréquente chez BERTHELOT²⁹. L'étude de l'appareillage déplace donc l'attention depuis le programme de synthèse vers un objet techno-scientifique important pour cette époque. Ces corps conduiront progressivement à la notion « d'équilibre pyrogéné », expression que l'on trouve par exemple dans le mémoire « Nouvelles recherches de thermochimie » de 1868 pour désigner les équilibres s'établissant entre « composés hydrocarbonés décomposés par la chaleur ou par l'étincelle électrique »³⁰.

Tubes ouverts Les montages ouverts conviennent à la voie sèche, le cas des travaux de DEVILLE l'a déjà montré. En effet les gaz se prêtent bien à la mise en circulation et il est souvent nécessaire de leur faire subir des changements de température pour observer des réactions, ce qui oblige à les faire changer de lieux, tantôt froids, tantôt chauds. Une configuration très simple consiste à faire circuler des gaz ou des vapeurs dans un tube de porcelaine chauffé au rouge pour porter une masse gazeuse à température élevée. Par exemple, dans la publication de 1851, « Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique »³¹, un tube de porcelaine rempli de pierre ponce mesurant quatre à cinq décimètres est utilisé. L'objectif, après la constatation que la distillation « au rouge » de matières organiques à équivalent élevé, ou encore les goudrons de houille, fournit des carbures usuels³² est d'examiner si ces mêmes substances sont obtenues en soumettant des vapeurs d'alcool et d'acide acétique à cette température « du rouge ». Les

23. *Ibid.*, p. sqq. 80.

24. *Ibid.*, p. sqq. 161.

25. Pour une mise en perspective de ces travaux dans l'ensemble de la production de BERTHELOT, voir [JUNGFLEISCH 1913, p. 66].

26. BERTHELOT 1851, p. 295.

27. Je donne plus de détails sur les usines à gaz ci-après en page 175.

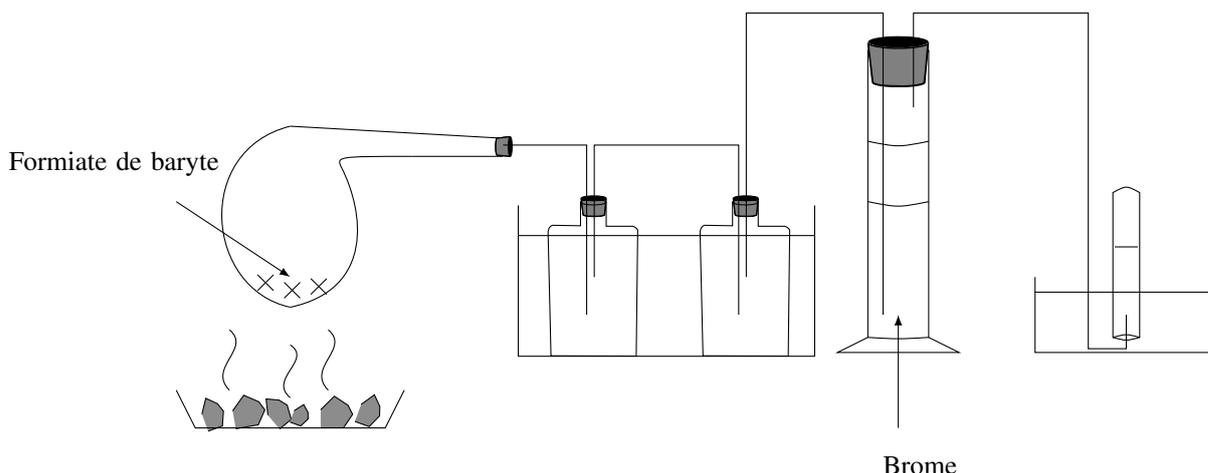
28. BERTHELOT 1851, p. 302.

29. Voir en particulier les pages 173 et 177.

30. BERTHELOT 1869b, p. 5.

31. BERTHELOT 1851, p. 296.

32. La naphtaline, la benzine par exemple [*ibid.*, p. 295].



Il s'agit de chauffer au charbon le solide contenu dans une cornue en grès verni. Les vapeurs et gaz circulent ensuite dans une série de pièges. Dans le cas du formiate de baryte qui libère plusieurs sortes de carbures d'hydrogène une fois chauffé, deux flacons immergés dans un bain d'eau froide permettent de condenser les liquides. Du brome surmonté d'eau dans une éprouvette permet de piéger le *gaz oléfiant** et le propylène puis le mélange de gaz constitué de dioxyde de carbone, de monoxyde de carbone, d'hydrogène de *gaz des marais** est recueilli sur une cuve à eau [BERTHELOT 1858, p. 80]. La mention de « grès vernis » indique que la technique de vernissage des matériaux n'est pas uniquement utilisée par DEVILLE (voir la page 131).

FIGURE V.1 – Appareil de distillation sèche pour produire des hydrocarbures à partir du formiate de baryte [BERTHELOT 1858, p. sqq. 80]

produits sont ensuite dirigés vers des flacons laveurs pour être piégés et caractérisés³³. Suivent des identifications d'autres substances puis un travail analogue avec l'acide acétique.

Dans le mémoire de 1858, « Sur la synthèse des carbures d'hydrogène », des tubes ouverts chauffés au rouge combinés à d'autres techniques sont également décrits à plusieurs reprises³⁴. Ces tubes sont parfois remplis de tournure métallique (fer ou cuivre) pour fixer le soufre contenu dans du sulfure de carbone ou de l'hydrogène sulfuré. Dans un exemple, de l'hydrogène sulfuré et du monoxyde de carbone³⁵, après avoir été desséchés, barbotent dans un ballon contenant du sulfure de carbone et entraînent des vapeurs. Le mélange circule ensuite dans un cylindre en « cuivre rouge » de plus d'un litre contenant du fer en tournure. Des hydrocarbures sont obtenus en sortie³⁶. Une autre expérience consistant à faire réagir de l'éthylène et du monoxyde de carbone comporte un tube rempli de pierre ponce³⁷. L'usage de tubes chauffés dans lesquels circulent des mélanges de gaz est constaté aussi dans d'autres mémoires sur les carbures pyrogénés de 1866 et 1869³⁸. Quoique ne nécessitant pas d'aussi hautes températures qu'en minéro-minéralurgie, ils montrent qu'un savoir-faire de manipulation des gaz et vapeurs est également présent au laboratoire du Collège de France.

33. BERTHELOT 1851, p. 296.

34. Le recours à du verre « vert » est signalé (voir la page 191).

35. Le recours au monoxyde de carbone est un autre moyen pour BERTHELOT de disposer de carbone d'origine minérale potentiellement générateur de corps hydrocarbonés.

36. BERTHELOT 1858, p. sqq. 130.

37. *Ibid.*, p. 149.

38. [BERTHELOT 1866b, p. 447], [BERTHELOT 1867a, p. 8], [BERTHELOT 1867d, p. 91] et [BERTHELOT 1869a, p. 144].

V.1.2.2 L'objet techno-scientifique « goudrons de houille » au cœur de la pharmaco-chimie

Une nouvelle ressource pour la chimie organique Le **goudron de houille*** est un résidu des usines à gaz dont la fonction depuis le début du XIX^e siècle est de distiller la houille pour fournir des combustibles dont le coke et le gaz d'éclairage. Le goudron séparé du gaz par des condenseurs est l'un des deux sous-produits posant problème, avec les eaux ammoniacales, en raison de leur nocivité et de leurs quantités³⁹. La question du recyclage des eaux ammoniacales sera à l'origine de l'invention du procédé à l'ammoniac de fabrication du carbonate de soude, réalisé industriellement entre 1861 et 1872 par Ernest SOLVAY (1838–1822) dont l'oncle possède une compagnie du gaz⁴⁰. Quant aux goudrons, ils représentent un résidu encombrant jusqu'à ce qu'en 1838, en Angleterre, BETHELL prenne un brevet pour la conservation des traverses de chemin de fer par imprégnation avec une huile lourde extraite du goudron de houille. On commence alors à développer la distillation industrielle de ces goudrons⁴¹. Le principe général d'une usine de production de gaz d'éclairage à partir de houille se trouve en figure V.2. La matière première est chauffée dans des cornues, après quoi les gaz passent dans des sortes de **flacons de WOULF***, dans un condensateur alimenté en eau froide pour liquéfier les goudrons, par un lavage piégeant les gaz acides par de la paille imprégnée de chaux, puis est stocké dans un **gazomètre***. La logique de l'installation ressemble à celle des montages d'analyse élémentaire ou de distillation sèche tel que l'utilise BERTHELOT (voir la page 172)⁴². L'interaction entre appareils de manufactures et appareils de laboratoire est donc ici similaire à celle constatée à propos des travaux minéro-métallurgiques de DEVILLE (voir la page 77). Distillation de la houille et distillation sèche de laboratoire sont liées par une parenté technique.

Beaucoup de travaux sur les goudrons de houille ont débuté en Angleterre en raison de la présence de nombreuses usines à gaz. En 1845, à Londres, August Wilhelm von HOFMANN (1818–1892) y découvre la présence de benzène. S'ouvre ensuite, à partir d'un dérivé du benzène contenant une fonction **amine***, l'**aniline***, un nouveau débouché pour ces goudrons avec les colorants de synthèse : William Henry PERKIN (1838–1907), élève et assistant d'HOFMANN au *Royal College of Chemistry* de Londres prépare d'abord la *mauvéine* en 1856, Emmanuel VERGUIN (1814–1864), en France, la *fuchsine*, ou rouge fuchsia, en 1859, puis Carl GRAEBE (1841–1927) et Carl LIEBERMANN (1842–1914), l'*alizarine* ou garance artificielle en 1868 en Allemagne⁴³. L'histoire de cette filière industrielle est donc liée aux conséquences, depuis la première industrialisation, des développements des moyens de chauffe permis par le bois, la tourbe et la houille ainsi que leurs charbons respectifs⁴⁴. L'expansion des usines à gaz,

39. Les recherches pour obtenir du gaz d'éclairage à partir de la houille datent des années 1798 à 1805 en Angleterre après les tentatives du français Philippe LEBON (1767–1804), ingénieur des Ponts-et-chaussées, d'utiliser le gaz résultant de la combustion du bois. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 217-218] [LEPRIEUR et PAPON 1979, p. 203]. Pour un descriptif détaillé du principe d'une usine à gaz : [DUMAS 1828, p. 646, tome 1, livre deuxième]. Un document publié en ligne sur le site de la Société chimique de France résume l'historique de la distillation de la houille : [En ligne : MICHEL p. d.(a), consulté en mai 2016]. Une encyclopédie technique de 1899 écrite par Georges-François JAUBERT traite le sujet de l'industrie du goudron de houille : [JAUBERT 1899]. Voir aussi, en lien avec les colorants : [GIRARD et G. DE LAIRE 1873].

40. Voir l'historique dans [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 219]. Je rappelle que SCHLÆSING et ROLLAND avaient tenté de développer un procédé du même type entre 1854 et 1858 (voir la page 67).

41. JAUBERT 1899, p. 12-13.

42. Voir l'annexe B pour un exemple de montage d'analyse élémentaire.

43. Voir : [ibid., p. 13-14]. Sur l'histoire des colorants artificiels : [ROCKE 2001], [LEPRIEUR et PAPON 1979] et [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 232-234].

44. Avec dans le cas de la houille, le coke. Un développement très complet sur ce sujet figure dans le *traité de chimie appliqué aux arts* de DUMAS [DUMAS 1828, p. 541-689, tome 1, livre deuxième].

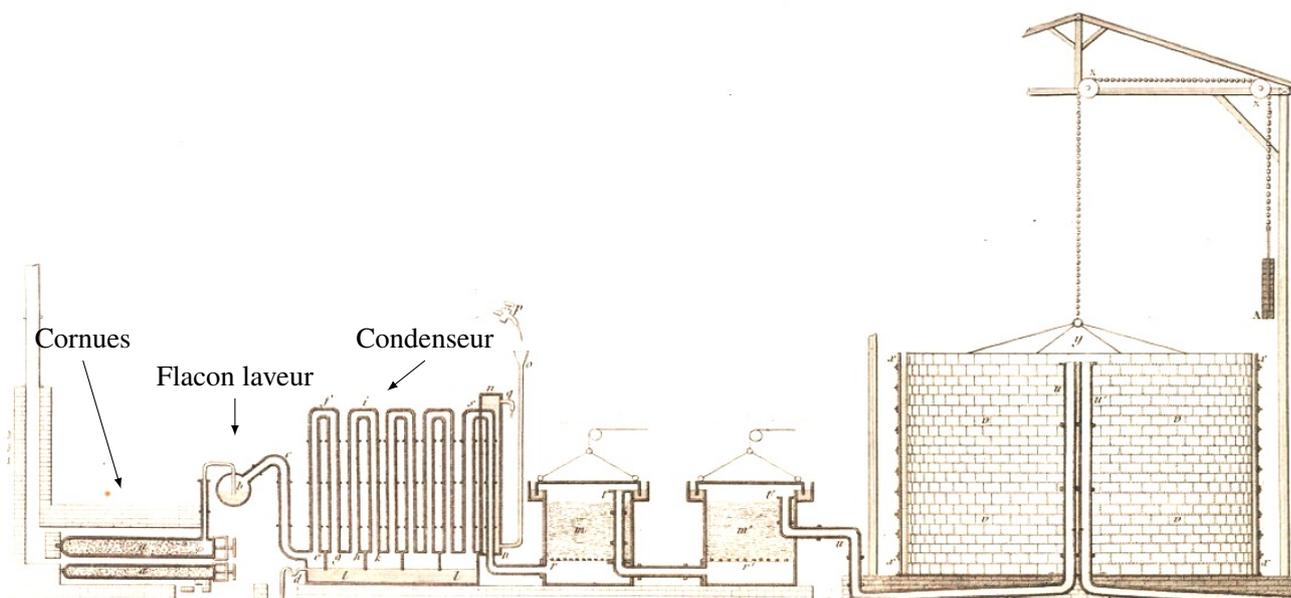


FIGURE V.2 – Schéma d'une usine à distiller la houille pour produire du gaz d'éclairage [DUMAS 1828, Planche 16, Atlas]

avec celle des sucreries dans la première moitié du XIX^e siècle, est une donnée technique importante⁴⁵, mais dans le cas de BERTHELOT, la citation régulière des goudrons éveille l'attention dans la mesure où ils sont également liés à la pharmacie, domaine dans lequel il évolue. Les colorants sont en effet des objets d'étude classiques des pharmaco-chimistes⁴⁶. Le cas de PERKIN en est emblématique puisque ce dernier découvre la mauvéine en cherchant à reproduire de la quinine⁴⁷, connue depuis les années 1820 pour ses propriétés contre les fièvres intermittentes comme le paludisme et extraite d'un petit arbuste, le quinquina⁴⁸.

Le cas de BERTHELOT montre également ce lien. Dans l'article de 1851 « Action de la chaleur rouge sur l'alcool et sur l'acide acétique »⁴⁹, il indique reconnaître du benzène, manifesté par une réaction sur l'acide nitrique produisant du « nitrobenzine »⁵⁰, substance à odeur d'amande amère produite en 1848 par PELOUZE avec un chimiste dénommé COLAS, à partir de benzène extrait du goudron⁵¹. Le lien est immédiatement fait avec la possibilité de le transformer en [aniline*](#), espèce intervenant également dans les recherches sur la mauvéine de PERKIN⁵². Ce rapprochement renseigne donc sur les questions qui circulent lorsque BERTHELOT

45. Gérard EMPTOZ le souligne dans une étude sur l'[ECAM*](#) et l'industrie chimique [EMPTOZ 2011, p. 141]. Dans son *Histoire générale des techniques*, DAUMAS insiste sur les progrès ultérieurs entre 1840 et 1860 des dispositifs de chauffe en parallèle de l'évolution de l'industrie chimique [DAUMAS 1979, p. 543].

46. Voir à ce sujet les actes du symposium « Dyestuffs and Medicines » qui analysent plusieurs exemples de plantes à la fois tinctoriales et médicinales comme la garance, l'indigo ou le bleu de Prusse [EMPTOZ et ACEVES PASTRANA 2000]. Sacha TOMIC montre aussi que des recherches sur des colorants comme l'indigo ou le bois de Campêche sont l'objet de recherches partagées par des chimistes et des pharmaciens dans la première moitié du XIX^e siècle [TOMIC 2010, p. 116-122].

47. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 232.

48. TOMIC 2010, p. 159, 189.

49. [BERTHELOT 1851, p. 295].

50. *Ibid.*, p. 297.

51. Je n'ai pas trouvé plus d'informations sur COLAS. Cette information figure dans : [En ligne : MICHEL p. d.(a), p. 17, consulté en mai 2016].

52. PERKIN synthétise le premier colorant synthétique, la mauvéine, à partir de l'aniline [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 232].

arrive comme préparateur au laboratoire du Collège de France de BALARD et qui sont toujours présentes en 1867 : par exemple, dans l'article « Des carbures pyrogénés, sur divers carbures contenus dans le goudron de houille »⁵³, BERTHELOT remercie « M. AUDOIN, ingénieur-chef des travaux chimiques de la Compagnie parisienne du gaz », qui lui a procuré et spécifiquement préparé des goudrons de houille⁵⁴. Cet article fait d'ailleurs partie d'un ensemble publié en 1867 dans les *Annales de chimie et de physique*, « Des carbures pyrogénés »⁵⁵, dans lequel le lien avec les goudrons de houille est en permanence sous-jacent. Par exemple, l'un des articles s'intitule « Sur la synthèse pyrogénée du toluène et sur la formation des divers principes contenus dans le goudron de houille ». BERTHELOT y indique que « deux conditions générales président au développement du goudron de houille, savoir : la *distillation sèche* de la houille, c'est-à-dire la décomposition d'une matière organique complexe, sous l'influence d'une température graduellement croissante jusqu'au rouge-vif, et l'*action prolongée de la température rouge* sur les produits formés d'abord pendant la distillation sèche »⁵⁶. Il fait ensuite le lien entre ces conditions de distillation industrielle et ses résultats généraux sur les « actions réciproques et directes entre les corps organiques »⁵⁷ puis revient sur l'importance de la synthèse de l'aniline et du toluène en rappelant l'intérêt des dérivés de ce dernier, « la toluidine, la rosaniline et [les] nombreuses matières colorantes découvertes dans ces derniers temps »⁵⁸. Déjà bien engagé à la fin des années 1860 dans son programme de synthèse et de mécanique chimique, BERTHELOT revient donc en permanence à cet objet techno-scientifique qui est finalement devenu central pour un grand nombre de pharmaco-chimistes et qui oriente la chimie organique, elle aussi, vers la voie sèche.

V.1.2.3 BERTHELOT, membre d'un groupe de pharmaco-chimistes

Replacer BERTHELOT dans un groupe pharmaco-chimique dans lequel il va chercher des savoir-faire permet de comprendre pourquoi il se tourne vers une catégorie de concepts usuels dans ce milieu techno-scientifique. Deux angles me semblent importants. Tout d'abord, sa relation à PELOUZE puis ses liens avec des industriels pharmaciens que l'historiographie a jusqu'à présent peu mis en valeur.

Un apprentissage au laboratoire de PELOUZE BERTHELOT a beaucoup appris au laboratoire de PELOUZE sur la manipulation des gaz et la voie sèche. Par exemple, de premiers travaux portent sur la liquéfaction de gaz comprimés par la dilatation du mercure et sur des phénomènes de dilatation forcée des liquides⁵⁹. Ce type d'expérience lui apprend à mettre en œuvre des tubes en verre suffisamment épais pour résister aux hautes pressions⁶⁰, ce qui expliquera sa compétence particulière pour les *vases clos* (voir la page 187). PELOUZE est un chimiste important de la première moitié du XIX^e siècle, cependant moins étudié que DUMAS, GAY-

53. BERTHELOT 1867c, p. 195.

54. [ibid., p. 196]. Sur AUDOIN, voir page 177.

55. BERTHELOT 1867a.

56. BERTHELOT 1867d, p. 81-82.

57. BERTHELOT 1867a, p. 83-84.

58. BERTHELOT 1867d, p. 92.

59. JUNGFLEISCH 1913, p. xviii.

60. Ibid., p. xlv.

LUSSAC, THENARD, LAURENT ou GERHARDT⁶¹. L'une des raisons de ce relatif désintérêt tient certainement à son positionnement méthodologique et scientifique. DUMAS par exemple le décrit comme « un de ceux qui estiment surtout les faits et pour qui les idées représentent ce qui est mobile et vain », peu intéressés par les nouvelles doctrines de chimie organique concernant les radicaux, les types et les substitutions⁶². Il le présente même comme un « professeur voué au culte des faits, [...] académicien si froid aux théories »⁶³. Ce profil n'a donc peut-être pas jusqu'à présent suscité beaucoup d'intérêt chez les historiens de la chimie⁶⁴ mais pour ma problématique, il devient un professeur important en raison du rôle, sur le plan de la transmission de techniques, de son laboratoire d'enseignement pratique privé créé en 1849 et dans lequel est embauché le jeune BERTHELOT en 1850⁶⁵. Situé au 24-26 rue Dauphine, il occupe deux étages et comprend deux grandes salles communes et quelques autres petits locaux. Il est fréquenté essentiellement par une trentaine de fils d'industriels du Nord et de l'Est se destinant à l'industrie et versant une mensualité de 100 à 150 francs. Les préparateurs comme BERTHELOT perçoivent un salaire de 600 francs⁶⁶. La direction est confiée rapidement à Charles-Louis BARRESWILL, puis à Aimé GIRARD (1830–1898) en 1854 après quoi le laboratoire ferme en 1857⁶⁷. Beaucoup de chimistes précédemment ou ultérieurement cités y sont passés comme MARGUERITTE, Léon PÉAN DE SAINT-GILLES (1832–1863) ou BERNARD⁶⁸. CAHOURS, LAURENT, GERHARDT, juste avant l'ouverture de son propre laboratoire en 1851, Louis MÉNARD⁶⁹, l'italien Ascanio SOBRERO (1812–1888) et le chimiste cubain Alvaro REYNOSO (1829–1888) y ont également travaillé. Faustino MALAGUTI, autre chimiste important de ce chapitre, est parfois présenté comme un ancien élève de PELOUZE mais d'après sa biographie et celle de PELOUZE, je pense qu'ils se sont plutôt connus par l'intermédiaire de GAY-LUSSAC⁷⁰, ce qui place PELOUZE dans un autre groupe autour de l'École Polytechnique (voir la page 340). BERTHELOT fait ainsi connaissance pendant ces deux années avec C. BERNARD et PÉAN DE SAINT-GILLES, avec qui il entamera plus tard les travaux sur les *éthers*⁷¹. Héritier de notaires parisiens, ce dernier entre au début des années 1850 au laboratoire de PELOUZE et y travaille sur des sujets de chimie minérale. Atteint probablement d'une tuberculose à partir de 1862, il décède en 1863 mais a le temps de rédiger les premières publications sur les *éthers* en collaboration avec BERTHELOT⁷². Si les liens philosophiques entre RENAN et BERTHELOT peuvent expliquer quelques caractères de l'approche scientifique de ce dernier, notamment une vision scientiste, prônant le rôle central de la science dans l'organisation de la société⁷³, il est impor-

61. Sur PELOUZE, voir la biographie historique [ARNAUD 2009] et [ARNAUD 2016] et l'éloge nécrologique [DUMAS 1870].

62. *Ibid.*, p. 57-58.

63. *Ibid.*, p. 16.

64. À l'exception des deux articles biographiques [ARNAUD 2009] et [ARNAUD 2016].

65. [JUNGFLEISCH 1913, p. 18]. PELOUZE, vraisemblablement peu présent à son laboratoire, n'a peut-être pas directement joué le rôle de transmission de technique vis-à-vis de BERTHELOT [JACQUES 1987, p. 42] mais toutes ces techniques sont présentes à son laboratoire.

66. JUNGFLEISCH 1913, p. 18.

67. [*ibid.*, p. 18] et [JACQUES 1987, p. 42]. Aimé GIRARD est un exemple supplémentaire de chimiste à cheval entre milieu universitaire et industrie. Il a même été journaliste scientifique. Voir : [FAUQUE 2008a].

68. C. BERNARD y a mené des études sur le rôle du foie dans la glycogénèse [DUMAS 1870, p. 59]. Voir aussi : [*ibid.*, p. 59].

69. JUNGFLEISCH 1913, p. 18.

70. Pour les éléments biographiques sur MALAGUTI, voir page 217.

71. ANTZOULATOS 2016, p. 174.

72. JACQUES 1987, p. 104.

73. À ce sujet, voir : [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 180].

tant de comprendre l'origine de son savoir-faire technique principalement forgé au laboratoire de PELOUZE⁷⁴. RÉGNAULT fait également partie de ses références et de ceux qui l'ont conseillé en début de carrière⁷⁵.

PELOUZE est un personnage important en raison de son parcours entre université et industrie, de sa position institutionnelle et de sa formation initiale de pharmacien. Sa bonne connaissance du monde industriel chimique lui vient de son père Louis, salarié de plusieurs usines chimiques⁷⁶. Quant à ses études, elles commencent par un apprentissage de dix-huit mois chez un apothicaire à La Fère, dans l'Aisne et se poursuivent à l'École de pharmacie en 1825 à Paris pour aboutir en 1826 au concours des hôpitaux de Paris pour l'internat en pharmacie⁷⁷. Il choisit ensuite d'abandonner son emploi d'interne en pharmacie pour collaborer avec GAY-LUSSAC de 1827 à 1829⁷⁸. Ce dernier le propose finalement comme suppléant pour un cours de chimie appliquée aux arts industriels de Lille⁷⁹. Il n'y fera qu'un bref passage mais a le temps d'étudier les procédés d'extraction du sucre de la betterave⁸⁰. Par la suite, sa carrière académique⁸¹ ne l'éloigne pas du monde manufacturier auquel il reviendra plus franchement à partir de 1850 en devenant collaborateur des manufactures de Saint-Gobain où il mène notamment des études sur la tenue de verres et d'argiles au feu ainsi que sur celle des verres à la lumière après ajout de substances additionnelles⁸⁴. Son positionnement est donc pluriel, un peu comme DUMAS, évoluant avec aisance entre pharmaco-chimie et chimie minérale industrielle. Nommé à la présidence de la Commission des Monnaies et Médailles en 1848⁸⁵, il collabore avec DEVILLE et

74. E. ANTZOULATOS indique par ailleurs l'influence de PELOUZE sur le jeune BERTHELOT sur le plan des idées politiques socialistes [*ibid.*].

75. *Ibid.*, p. 173.

76. Le père de PELOUZE, homme visiblement peu stable professionnellement a cumulé des expériences dans plusieurs manufactures dont celle de Saint-Gobain, les forges de Charenton et la Compagnie anglaise du gaz. La famille PELOUZE installée en Martinique puis sur l'île de Sainte-Lucie, est revenue en France dans des conditions défavorables après la Révolution. Son grand-père, républicain est déporté en Angleterre en 1794 et y meurt. Son père parvient à s'évader d'un navire prison anglais et rejoint Cherbourg avec quatre compagnons [ARNAUD 2009, p. 48-49]. Il dirige d'abord une manufacture de porcelaine entre 1797 et 1802 après avoir été commis aux constructions maritimes, puis rejoint, en 1815, la manufacture de Saint-Gobain. Il changera très souvent de profession, réputé pour avoir des compétences de gestionnaire fragiles et un tempérament inconstant [DUMAS 1870, p. 12] et [*ibid.*, p. 12-13]. Jules PELOUZE naît en 1807 à Valognes dans la Manche. DUMAS affirme que sa découverte des procédés de Saint-Gobain alors qu'il est jeune a influencé son choix pour la chimie [*ibid.*, p. 14].

77. Mis en contact avec VAUQUELIN en 1825, recruté dans l'officine de Jean-Baptiste Alphonse CHEVALLIER, membre de l'Académie de médecine et professeur à l'ESPP* puis rattaché après son concours à l'hôpital de la Salpêtrière dans le service de François MAGENDIE [ARNAUD 2009, p. 49].

78. [*ibid.*, p. 49]. Sa rencontre avec GAY-LUSSAC se serait faite par l'intermédiaire des Forges de Charenton, où travaille son père et dont s'occupe GAY-LUSSAC [DUMAS 1870, p. 15].

79. ARNAUD 2009, p. 49.

80. DUMAS 1870, p. 17.

81. Elle démarre en 1831 par la suppléance de GAY-LUSSAC comme répétiteur au cours de chimie de l'École Polytechnique (voir le tableau IX.1), position lui permettant de rencontrer DUMAS et de collaborer avec lui [ARNAUD 2009, p. 49]. Il sera ensuite nommé professeur de chimie générale à l'ECAM* de 1832 à 1835, après avoir obtenu son diplôme de pharmacien puis présentera deux thèses en juillet 1836 sur des sujets de chimie organique : 1) *Tannin, acides gallique, pyro-gallique, ellagique et méta-gallique* 2) *Produits de la distillation des acides malique, tartrique et paratartrique* [*ibid.*, p. 50]). Dans la suite de sa carrière, il faut noter le remplacement de DUMAS à l'École polytechnique de 1838 à 1845⁸² puis sa nomination au Collège de France de 1845 à 1850 sur une chaire de chimie minérale⁸³. C'est d'ailleurs à la suite de sa démission du Collège de France que BALARD quitte l'ENS* pour le remplacer, laissant le champ libre à DEVILLE.

84. DUMAS 1870, p. 46-50.

85. À partir de 1848, il est nommé à la présidence de la Commission des Monnaies et Médailles puis au Conseil municipal de Paris en 1849. Il était entré sur concours à la Monnaie comme essayeur en 1834 [ARNAUD 2009, p. 50] et avait notamment proposé en 1846 un alliage monétaire de bronze [*ibid.*, p. 50].

DEBRAY pour les travaux sur le platine à la fin des années 1850 (voir la page 71). Sur le plan du travail de laboratoire, les **distillations sèches*** et blanches⁸⁶ font partie de ses spécialités⁸⁷. De plus, ses recherches sur les fermentations lactique et butyrique, sur la glycérine et les corps gras dans les années 1830⁸⁸ ou sur la saponification industrielle en 1855⁸⁹, montrent une filiation avec les travaux de BERTHELOT, en particulier celui des équilibres d'éthérification (voir la page 219).

La famille PELOUZE et les usines à gaz Des informations figurant dans plusieurs passages d'un texte historique écrit par Jean-Marie MICHEL, « Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France », publié en ligne sur le site de la Société chimique de France, mentionnent la possession par PELOUZE d'une usine en Angleterre à Brentford, près de Londres, où il aurait conduit des essais de synthèse de « benzine » vers 1860. Tout en fréquentant le laboratoire de la Monnaie, ses collaborateurs Charles GIRARD (1837–1918) et Georges DE LAIRE (1836–1908) y auraient travaillé sur des colorants dérivés de l'aniline, le tout avec l'appui scientifique d'HOFMANN. Les droits sur ces produits sont ensuite cédés à la Société RENARD de Lyon⁹⁰ dont les propriétaires, les frères RENARD, exploitent par ailleurs un brevet sur le *rouge fuchsia*, par l'intermédiaire d'une seconde société, la Fuchsine. L'activité de cette dernière cesse en 1868 en raison de sa faillite liée à la législation française sur les brevets⁹¹. Georges DE LAIRE fait partie de La Fuchsine et va créer ensuite en 1876 la Société Georges DE LAIRE et Cie⁹². En 1873, DE LAIRE et GIRARD publient un traité de référence, *Traité des dérivés de la houille applicables à la production des matières colorantes*⁹³. BERTHELOT et plusieurs de ses expériences y sont cités de nombreuses fois⁹⁴. Quand on tire ce fil, l'histoire de la famille PELOUZE prend alors la signification d'une étroite proximité avec le monde des usines à gaz. Le fils de Jules PELOUZE, Eugène PELOUZE (1833–1881), médecin, effectue sa carrière à la Compagnie parisienne du gaz dont il sera nommé membre du conseil d'administration en 1861. Il publie des travaux sur l'utilisation des huiles de houille et conçoit avec Paul AUDOIN, acteur important de cette compagnie (voir la page 258), un condenseur pour les usines à gaz en 1873. Il épouse en 1857 Margueritte WILSON, femme mondaine et fille du riche industriel écossais Daniel WILSON (1790–1849) créateur avec Aaron MANBY de la Société pour l'éclairage de Paris après avoir fondé les forges de Charenton et acheté les forges du Creusot dans les années 1820⁹⁵. Le père de Jules PELOUZE avait justement travaillé aux forges de Charenton⁹⁶. Dans ce réseau vient se placer Frédéric MARGUERITTE, ancien élève de PELOUZE et fils d'un des

86. Les distillations blanches désignent des distillations à plus basse température que les sèches.

87. DUMAS 1870, p. 24-27.

88. [ibid., p. 42] et [ARNAUD 2016, p. 55].

89. Ibid., p. 56.

90. [En ligne : MICHEL p. d.(a), consulté en mai 2016], [En ligne : MICHEL p. d.(b), consulté en mai 2016]. Cette activité des deux chimistes est également mentionnée dans : [BRIOT et R. DE LAIRE 2008, p. 123]. Les références des brevets sur les colorants sont également données mais l'existence d'une usine à gaz possédée par PELOUZE en Angleterre n'est pas confirmée.

91. BENSUADE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 233-234.

92. BRIOT et R. DE LAIRE 2008, p. 123.

93. Voir : [ibid., p. 123]. Pour la référence de l'ouvrage : [GIRARD et G. DE LAIRE 1873].

94. On dénombre une quinzaine de citations [ibid.].

95. Sur la famille PELOUZE : [ARNAUD 2009, p. 52]. Sur Daniel WILSON : [CHRIMES 2002]. Margueritte WILSON achète le château de Chenonceau en 1864. Eugène PELOUZE demande le divorce en 1869.

96. ARNAUD 2009, p. 49.

fondateurs de la Compagnie parisienne du gaz en 1855⁹⁷.

PELOUZE et au-delà, sa famille, sont donc des acteurs en France de cette interaction entre chimie et usines à gaz, fondamentale pour l'histoire de la chimie organique que B. BENSAUDE-VINCENT et I. STENGERS ont souligné à propos de la recherche collective sur les colorants⁹⁸. Elles citent d'ailleurs le *Rapport sur les industries chimiques à l'Exposition universelle de 1862* écrit par BALARD, le second patron de BERTHELOT, pour qui « les nouvelles usines sont, en un sens, des laboratoires agrandis »⁹⁹. L'historien Jean-Pierre WILLIOT a également montré que l'usine expérimentale de la Compagnie parisienne du gaz est un bon exemple de lieu manufacturier permettant des recherches scientifiques¹⁰⁰. Des faits de mécanique chimique en voie sèche différents de ceux de la minéro-métallurgie prennent donc place dans ce milieu dans un aller-retour entre laboratoires et usines. Le modèle que représente PELOUZE permet finalement de comprendre dans quel groupe de pharmaco-chimistes est inséré BERTHELOT et y puise ses sujets de recherches, de manière analogue à la position de DEVILLE par rapport à la métallurgie.

BERTHELOT et les techniques manufacturières BERTHELOT est au départ, un chimiste pharmacien. Une notice biographie écrite entièrement sous l'angle de sa relation aux pharmaciens et publiée dans la *Revue d'histoire de la pharmacie* par Marcel CHAIGNEAU le montre¹⁰¹. Ses deux premiers patrons, PELOUZE en 1849 et BALARD, à partir de 1851 (voir la page 170), sont liés à la pharmacie¹⁰². Rappelons également qu'il est nommé à l'ESPP* sur une chaire de chimie organique jusqu'en 1865, date à laquelle il obtient une chaire au Collège de France (voir la page 170). Cette situation explique alors plusieurs collaborations ou études en lien avec des industriels pharmaciens.

Un premier exemple est repérable dans le mémoire de 1858, « Sur la synthèse des carbures », dans lequel un vase en cuivre rouge pour la synthèse d'un corps à partir de sulfure de carbone, d'hydrogène sulfuré et d'oxyde de carbone est fourni par la fabrique « DEROSNE et CAIL »¹⁰³, ancien nom d'une société fondée par Charles DEROSNE (1780–1846) et le mécanicien-chaudronnier J.-F. CAIL¹⁰⁴. Produisant à l'origine des extraits pharmaceutiques et des appareils distillatoires, puis à partir de 1844, des machines à vapeur et des locomotives, elle est située dans le quartier de Chaillot. Charles DEROSNE est le frère de Jean-François DEROSNE (1774–1855), impliqué dans des recherches pharmaceutiques concernant les alcaloïdes (voir la page 184)¹⁰⁵.

Un deuxième exemple concerne la *synthèse* de l'alcool à partir de l'éthylène gazeux en 1854.

97. Membre du conseil d'administration dès 1855, il en deviendra président en 1877 [TROOST p. d.].

98. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 231-232.

99. Cité dans : [ibid., p. 232].

100. WILLIOT 1988.

101. [CHAIGNEAU 1992]. L'une des notices nécrologiques les plus complètes sur BERTHELOT ([JUNGFLEISCH 1913]) a par ailleurs été écrite par Émile JUNGFLEISCH (1839–1916), préparateur à l'ESPP* en 1869, puis chef des travaux pratique en 1874 et enfin professeur de chimie organique à la place de BERTHELOT en 1876 [TOMIC 2008, p. 289].

102. BALARD, connu pour avoir principalement mené des travaux de pharmacie (voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 174] et la notice [DOLIQUE 1977, p. 23]), a également monté une affaire avec des propriétaires de salins dans l'Hérault dans les années 1830 pour extraire du sulfate de soude [BOUDET 1990, p. 65].

103. BERTHELOT 1858, p. 63.

104. Après 1846, le nom devient « Établissements Cail et Cie ».

105. [FLAHAUT 2005, p. 222]. Leur père était propriétaire d'une pharmacie parisienne, la pharmacie CADET-DEROSNE dont Jean-François, dit DEROSNE AÎNÉ, hérite. Après de premiers travaux avec son frère, Charles se tourne quant à lui vers une activité plus industrielle [ibid., p. 227-229].

Analysé en détail par Jean JACQUES en raison des problèmes d'antériorité qui se posent alors, cet épisode montre que premièrement, BERTHELOT utilise une voie de recherche très classique en pharmaco-chimie et que deuxièmement, un brevet industriel existe déjà sur ce thème, déposé par un industriel fabricant de corps gras¹⁰⁶. Le procédé consiste à enfermer de l'éthylène dans un vase de verre avec de l'acide sulfurique et du mercure destiné à favoriser la réaction. Le vase est agité de très nombreuses fois, ce qui donne de l'*acide sulfovinique*, corps important en chimie organique et en pharmacie de la première moitié du XIX^e siècle (voir la page 225). Dissous dans l'acide sulfurique en excès, traité par un grand volume d'eau puis distillé, il conduit, après quelques étapes de purification, à de l'alcool. J. JACQUES montre que ce type de réaction est déjà connu à cette époque dans la mesure où l'anglais Henry HENNEL (1797–1842) a obtenu de l'acide sulfovinique à la fin des années 1820 par action d'acide sulfurique sur un carbure d'hydrogène et que le français Georges SÉRULLAS (1774–1832) a quant à lui produit de l'alcool en mélangeant l'acide à de l'eau bouillante. SÉRULLAS a été professeur au Muséum et chef-pharmacien à l'hôpital du Val-de-Grâce¹⁰⁷. HENNEL est aussi en lien avec la pharmacie¹⁰⁸. Ce type de préparation de corps est donc typique des recherches des chimistes-pharmaciens. Cet exemple renvoie aussi à la manufacture par son lien à des procédés de fabrication. Un premier brevet est déposé en novembre 1854 par l'« ingénieur-conseil et fabricant de corps gras à Puteaux », CASTET, puis un second, plus tard, en 1862, par COTELLE, « chimiste, employé des Ponts-et-Chaussées de Saint-Quentin », fondateur de la Compagnie d'alcool d'hydrocarbure¹⁰⁹. Pour Jean JACQUES, si BERTHELOT n'est pas intervenu dans cette course aux brevets, ce n'est pas par désintéressement financier, comme l'écrivent ses nécrologues, mais parce qu'il savait que des problèmes d'antériorité se poseraient¹¹⁰. Il baigne donc finalement dans un climat techno-scientifique et les premières voies qu'il développe pour la synthèse organique sont en prise avec des questions manufacturières concernant la pharmacie, la valorisation des graisses animales ou des hydrocarbures issus de l'exploitation de la houille. Cela pourrait être un facteur expliquant ses recherches sur les corps gras, base de sa thèse de 1854, *Mémoire sur les combinaisons de la glycérine avec les acides et sur la synthèse des principes immédiats des graisses des animaux*¹¹¹. Dans la continuité des travaux de CHEVREUL, datant des années 1810-1820, puis de ceux de PELOUZE (voir la page 177), elles permettent de mettre en évidence les alcools « polyatomiques », c'est-à-dire des alcools possédant plusieurs fois la *fonction* alcool, à partir de l'exemple de la *glycérine**, obtenue dans la fabrication d'un savon à partir de graisses, qui peut se combiner avec un, deux ou trois acides¹¹². Les travaux de CHEVREUL étaient inscrits dans un contexte à la fois technique et scientifique, Gérard EMPTOZ l'a montré¹¹³, et donnent lieu en 1824 à un brevet pris avec GAY-LUSSAC pour l'emploi des acides stéarique et marga-

106. JACQUES 1987, p. 85-99.

107. Une biographie existe sur le site de la Société d'histoire de la pharmacie [En ligne : *Société d'histoire de la pharmacie p. d.*, Georges-Simon Sérullas (1774-1832), consulté en décembre 2016].

108. Membre du *Apothecaries Hall* de Londres, décédé d'une violente explosion de fulminate de mercure [« Henry Hennel » 1842]. Ursula KLEIN évoque HENNEL au sujet de ce type de recherches [KLEIN 2003, p. 124]. CHEVREUL, septuagénaire dans les années 1850 et autorité incontestée en chimie en France, est sévère avec le jeune BERTHELOT à ce propos en lui reprochant de masquer ces faits déjà connus [JACQUES 1987, p. 88].

109. *Ibid.*, p. 94-96.

110. *Ibid.*, p. 99.

111. Voir : [JUNGFLEISCH 1913, p. 47], [JACQUES 1987, p. sqq. 101].

112. *Ibid.*, p. 102.

113. Après avoir montré en 1811 qu'un savon de potassium fabriqué à partir d'une graisse de porc est composé de deux sels dont la réaction sur un acide conduit à deux acides organiques différents, CHEVREUL établit l'existence d'une série d'acides organiques [EMPTOZ 1991].

rique dans l'éclairage¹¹⁴. Ces recherches s'appuient donc sur des objets issus de la valorisation de matière biologique, avec une perspective manufacturière.

Le cas d'Émile MENIER (1826–1881) constitue un troisième exemple des liens de BERTHELOT avec les industriels pharmaciens. Une collaboration régulière entre les deux hommes entre 1860 et 1863, soit la période précédant l'affectation du chimiste au Collège de France (voir la page 170), est attestée par un cahier de laboratoire de BERTHELOT retrouvé par Marcel DELEPINE (1871–1965) à l'ESPP*¹¹⁵. La Maison Menier a été fondée en 1816 par le père d'Émile MENIER, Jean-Antoine-Brutus MENIER (1795–1853) à Noisiel¹¹⁶. La production de chocolat y avait été implantée afin de rentabiliser la force d'un moulin¹¹⁷. À cette époque le chocolat était fréquemment préparé par des pharmaciens, considéré comme une drogue et un produit de luxe¹¹⁸. Père et fils ont une formation de pharmacien. MENIER-père invente notamment un système de meule pour le broyage des drogues, applicable au cacao. Ancien élève de l'ESPP*, MENIER-fils fait quant à lui considérablement évoluer la société. Il transpose en 1863 une partie de ses laboratoires à Saint-Denis¹¹⁹, en la fusionnant avec la Pharmacie centrale de France¹²⁰. Seule la production de chocolat reste à Noisiel. Il a également l'habitude de collaborer avec des chimistes dont BERTHELOT¹²¹, qui, chaque semaine, entre le 26 octobre 1860 et le 23 mai 1863, se rend à l'usine de Noisiel. Selon M. DELEPINE, il y « ordonne les préparations et conseille les exécutants »¹²² et joue donc un rôle dans la production. Dans son cahier, une première phase de travaux est consacrée à des préparations : l'« essence de Gaulthéria » à partir du goudron de houille, les « alcalis de l'opium »¹²³, la préparation de la strychnine à partir de la noix vomique dont un croquis montre le procédé basé sur une extraction à l'alcool avec recyclage du solvant par évaporation (voir la figure V.3)¹²⁴ ou le bleu de quinoléine¹²⁵.

Après plusieurs expériences sur cette dernière substance jusqu'en avril 1861, suit une période où BERTHELOT n'évoque quasiment que des « visites hebdomadaires » avec quelques essais sur la transformation du benzène en essence d'amande amère le 27 décembre 1861. En janvier 1862, il mentionne la préparation de l'Exposition universelle de Londres¹²⁶ puis de nouveau, des visites hebdomadaires jusqu'en mai 1863. Pour le tandem BERTHELOT/MENIER,

114. C'est le début de la bougie stéarique et de la filière industrielle de l'acide stéarique [ibid.].

115. Ce cahier de laboratoire retrouvé lorsque DELEPINE était professeur à l'ESPP a ensuite été édité après une rencontre avec le fils d'Émile MENIER, Gaston MENIER, lors d'une visite de la chocolaterie de Noisiel en 1930. Un avant-propos de ce dernier y figure [*Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*]. DELEPINE explique ces circonstances dans : [DELEPINE 1955]. Le cahier a été ensuite déposé aux archives de l'Académie de sciences.

116. Commune situé en Seine et Marne.

117. Voir l'avant-propos de Gaston MENIER dans : [*Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*].

118. [*Les Menier et la chocolaterie de Noisiel p. d.*, p. 3].

119. *Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*, Avant-propos.

120. En 1851, MENIER-père avait créé la Maison centrale de la droguerie à Paris qui fusionnera en 1867 avec la Pharmacie centrale de France. Ces informations complémentaires sur les MENIER figurent dans un dossier des Archives départementales de Seine-et-Marne [Document d'archive en ligne : *Les Menier et la chocolaterie de Noisiel p. d.*, consulté en décembre 2016].

121. [*Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*, avant-propos]. On peut noter également qu'il fait don de sommes d'argent à FRÉMY pour son laboratoire-école [FAUQUE 2005, p. 519].

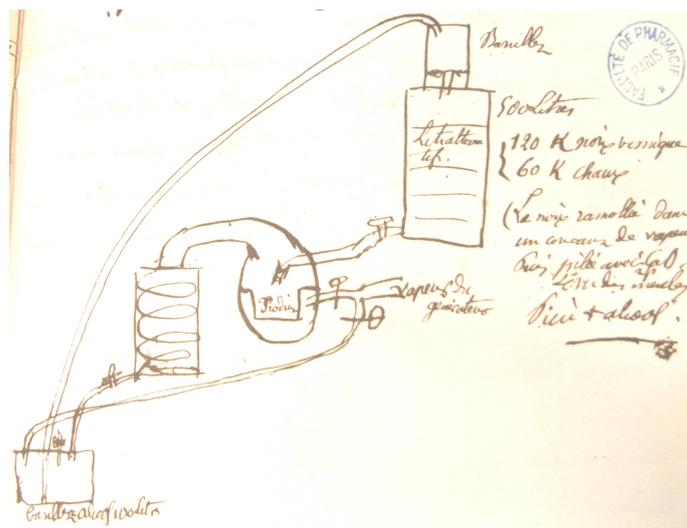
122. DELEPINE 1955, p. 3.

123. [*Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 p. d.*, 26 octobre 1860].

124. [ibid., 23 novembre 1860]. La strychnine est un *alcaloïde**.

125. [ibid., 6 février 1861]. BERTHELOT répond à une demande de MENIER, qui veut des renseignements sur la préparation de cette molécule.

126. Il prépare plusieurs produits de synthèse [ibid.].



La noix vomique mélangée à de la chaux est soumise à une extraction par de l'alcool chaud. L'extrait est transféré dans une cornue où l'alcool est évaporé.

FIGURE V.3 – Croquis du procédé d'extraction de la strychnine dans le cahier de laboratoire de BERTHELOT à Noisiel

l'Exposition universelle de 1862 compte donc beaucoup, tout comme les produits issus de l'industrie de l'aluminium ont permis un peu avant à DEVILLE de se faire connaître (voir la page 127). HOFMANN, référence à Londres en chimie organique, en rédige le rapport et remarque les produits MENIER tout en citant l'industriel COTELLE et en le rapprochant des succès de synthèse de BERTHELOT (voir la page 182)¹²⁷.

Par ailleurs, dans cette collaboration, BERTHELOT est en prise avec les substances qui intéressent les pharmaciens. La strychnine par exemple est un exemple typique d'*alcaloïde**, catégorie de corps extraits de végétaux objets depuis le début du XIX^e siècle de vastes recherches de la part des pharmaciens et chimistes. Sacha TOMIC donne un panorama complet de cette recherche¹²⁸ impliquant notamment Jean-François DEROSNE (voir la page 181)¹²⁹ et montrant une activité autour d'objets techno-scientifiques, les alcaloïdes, des techniques pour les extraire¹³⁰ et un savoir qui se constitue progressivement autour d'eux.

Tout un développement scientifique et industriel émerge donc de cette activité, appuyé par des questionnements sur les corps gras, les goudrons de houille, les colorants ou les alcaloïdes¹³¹. Entre 1850 et le milieu des années 1860, BERTHELOT développe dans ce domaine une activité techno-scientifique comme le fait DEVILLE avec la minéro-métallurgie.

Réseau de collaborations égocentrés autour de BERTHELOT et PELOUZE L'ensemble des collaborations et échanges techniques ainsi identifiés permet de donner une représentation en réseau égocentré autour des deux individus principaux PELOUZE et BERTHELOT (voir la figure V.4). Autour de chacun d'eux se dessine un ensemble de liens étoilés correspondant à leurs

127. DELEPINE 1955, p. 4.

128. TOMIC 2010, p. 157-218.

129. FLAHAUT 2005, p. 222.

130. TOMIC 2010, p. 207.

131. Sur ce sujet, voir : [LEPRIEUR et PAPON 1979, p. sqq. 202] et [EMPTOZ et ACEVES PASTRANA 2000].

collaborateurs directs. Des liens n'ont pas été représentés car la collaboration correspondante n'est pas significative par rapport au sujet étudié ici, par exemple celle entre DEVILLE et MARGUERITTE sur un sujet métallurgique ou l'existence d'un lien entre DEVILLE et CAHOURS ou encore la relation entre DEVILLE et BERNARD (voir la page 122). Le plus parlant pour ma problématique est de constater graphiquement le rôle de médiateurs techniques joué par les fabricants d'instruments WIESNEGG et ALVERGNIAT ou encore par DEVILLE et DEBRAY car ils montrent que les échanges techniques sont nécessaires et se font aussi par l'intermédiaire de chimistes appartenant à d'autres collectifs¹³². ALVERGNIAT est un autre fabricant parisien important dans ma problématique sur lequel je reviens en page 199. Les industriels pharmaciens ou issus des usines à gaz sont également très présents. L'exemple du doyen François Auguste MORREN (1804–1870) de la faculté des sciences de Marseille, en relation avec l'ingénieur en chef d'une usine à gaz MONIER montre qu'en province aussi ce lien techno-scientifique existe, permettant des travaux qui vont jusqu'à se retrouver en conflit avec ceux du parisien BERTHELOT (voir la page 195)¹³³. Partageant un intérêt pour des objets techno-scientifiques communs, les goudrons de houille et leurs dérivés pharmaceutiques, ces savants et industriels échangent également des techniques pour les manipuler et développent à leur sujet des raisonnements de mécanique chimique spécifiques comme va le montrer la suite de mon raisonnement.

132. Je donne un exemple en page 198 de la manière dont BERTHELOT collabore avec ces fabricants.

133. Ancien élève de l'ENS, agrégé en 1830, MORREN est d'abord nommé à la Faculté des sciences de Rennes en 1841 après avoir exercé en lycée et obtenu le grade de docteur en 1841. Il y est nommé doyen en 1842 puis est affecté à la Faculté des sciences de Marseille en 1854, date de sa création par décret impérial [En ligne : PETIT et BERNARD 2008, p. 15-16, consulté en avril 2014].

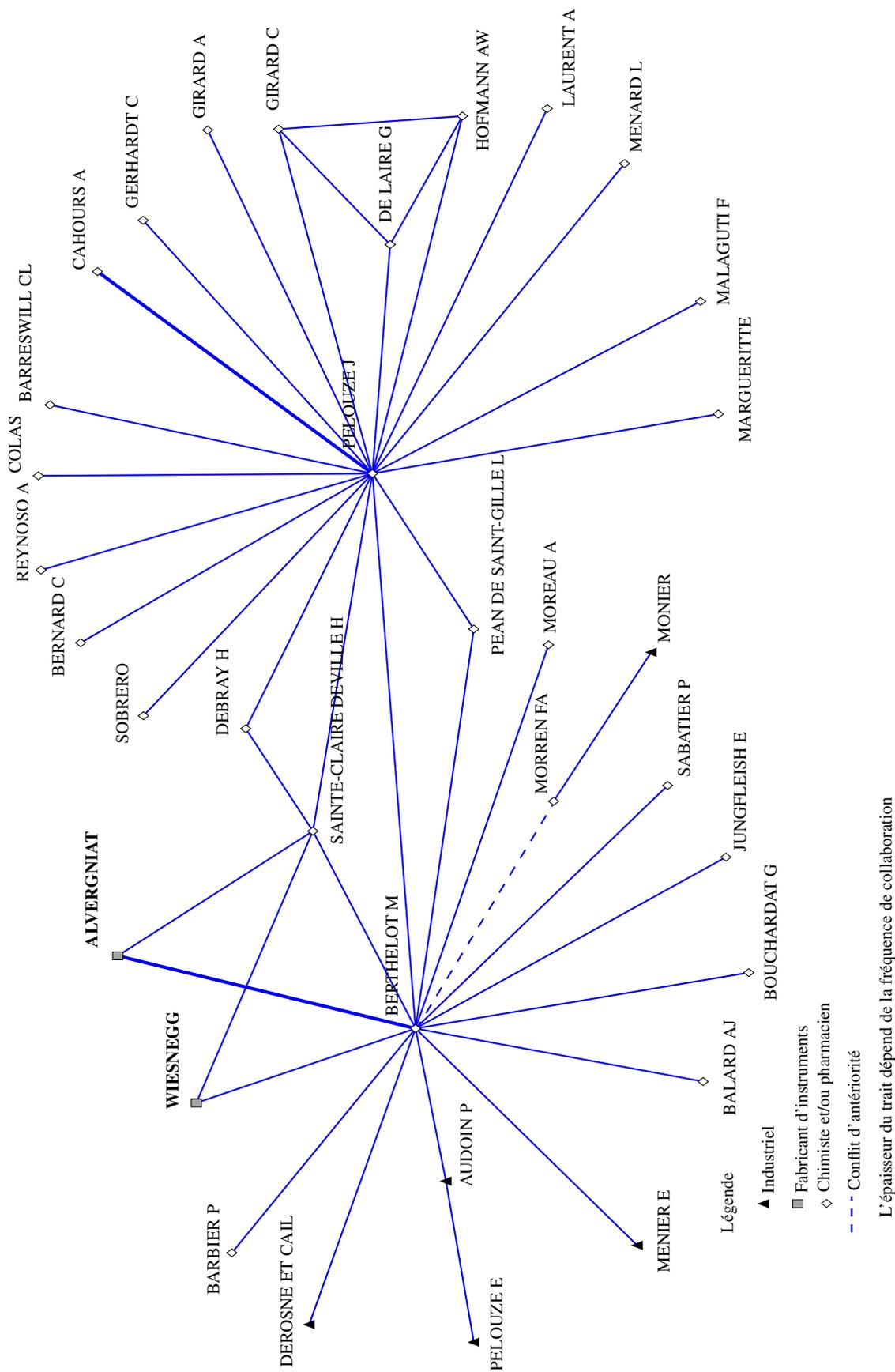


FIGURE V.4 – Réseau égo-centré des collaborations de BERTHELOT et PELOUZE entre 1850 et 1875

V.1.3 La technique des *vases clos* et le perfectionnement régulier des moyens de chauffage, nouveaux outils pour la mécanique chimique

V.1.3.1 Le tournant des travaux sur les éthers (1859-1861)

BERTHELOT exprime la volonté d'aborder la mécanique chimique au début des années 1860 par le terme de « mécanique moléculaire »¹³⁴. Sur le plan technique, la première étude de grande ampleur sur ce sujet est conduite en *vases clos*, soit une disposition différente des montages ouverts mais qui ne concerne pas à ce moment que la voie sèche. Il s'agit des études sur les équilibres des éthers conduits avec PÉAN DE SAINT-GILLES entre 1859 et 1863 et véritable succès de « mécanique chimique »¹³⁵. Ces travaux consistent à faire réagir soit un *éther*¹³⁶ avec de l'eau, soit un alcool avec un acide organique, ces deux réactions étant réciproques, en faisant varier plusieurs facteurs. Ils représentent un tournant dans l'histoire de la mécanique chimique en raison de leur ampleur, de la masse des données accumulées et de l'affirmation d'une conception de l'*équilibre** consistant à le considérer comme deux réactions chimiques qui se limitent l'une et l'autre¹³⁷, approche très différente de celle de la dissociation qui finira donc par se retrouver en rivalité avec elle. Le concept d'équilibre développé renouvelle celui de BERTHOLLET et établit un parallèle entre les éthers et les sels¹³⁸. Il s'agit de suivre l'évolution dans le temps de mélanges qui peuvent être : un alcool avec un acide, ce même mélange avec de l'eau, de l'eau et un éther, ce dernier pouvant être complété par un ajout d'acide ou d'alcool. Des analyses régulières des mélanges permettent de suivre dans le temps ce que les auteurs appellent la « marche et la durée des réactions »¹³⁹. La méthodologie déployée consiste à tester l'influence d'un facteur, les autres étant maintenus constant, modalité logique classique en sciences expérimentales, nous l'avons vu avec DEVILLE (voir la page 136). Le programme d'expériences repose alors sur la variation des paramètres suivants :

- La température (6 à 260°C).
- La pression sur un système liquide ou gazeux¹⁴⁰ (« quelques millimètre jusqu'à une centaine d'atmosphères »).
- L'état des corps (solide, liquide ou gazeux)¹⁴¹, le caractère « tantôt homogène, tantôt hétérogène ».
- Des corps mélangés ou bien dissous « dans des *menstrues** étrangers aux réactions », la nature des substances et leurs proportions¹⁴².

Du côté matériel, l'aspect marquant est le recours à la techniques des *vases clos*. Progressi-

134. Voir l'analyse de E. ANTZOULATOS [ANTZOULATOS 2016, p. 199].

135. Le terme de *mécanique chimique* est employé dans [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 385]. Dans les travaux sur les *éthers*, il s'agit surtout de voie humide, seules quelques expériences concernant la voie sèche avec des corps portés à l'état de vapeur. Une vue d'ensemble de ces recherches peut être obtenue en consultant les mémoires des *Annales de chimie et de physique* [ibid.], [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b], [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1863] ainsi que l'article à vocation plus théorique [BERTHELOT 1862a]. Sur une analyse détaillée de ces travaux sur les éthers : [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 205].

136. Il faut indiquer dès maintenant que le terme *éther* est à cette époque générique pour désigner l'action d'un acide sur un alcool. Ces études en particulier partent d'acides organiques conduisant à des composés appelés maintenant *esters*.

137. Je reprend l'analyse détaillée de ce concept en page 213.

138. Sur l'équilibre selon BERTHOLLET, voir l'entrée *équilibre** dans le glossaire et la page 95.

139. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 9.

140. Voir par exemple : [ibid., p. sqq. 40].

141. Voir par exemple : [ibid., p. 46].

142. Ibid., p. 9-10.

vement, elle sera transposée aux équilibres pyrogénés, transfert qui va permettre de comprendre comment est élaborée la mécanique chimique en voie sèche chez ces pharmaco-chimistes, complètement différente de l'approche de DEVILLE. Je vais d'abord expliquer et montrer l'origine de cette technique liée à la synthèse organique.

V.1.3.2 Les vases clos : une spécialité technique de BERTHELOT

L'utilisation des vases clos est une différence notable avec le laboratoire de l'ENS au début des années 1860 où ce procédé n'apparaîtra qu'à partir des années 1867 pour de la mécanique chimique (voir la page 283). Un vase clos est un montage fermé parfaitement hermétique, adapté aussi bien à la voie humide qu'à la voie sèche, susceptible d'être chauffé, cependant, dans les travaux de BERTHELOT, à des niveaux moindres qu'en métallurgie, et devant supporter d'éventuelles montées en pression¹⁴³. Elle est en fait utilisée par BERTHELOT depuis le début des années 1850 comme le montre un article du *Journal de pharmacie et de chimie* de 1853, « Sur les précautions à prendre pour chauffer les corps en vase clos ». Les contraintes techniques qu'elle suppose montrent qu'une réaction chimique dans un dispositif complètement fermé et à température contrôlée est un défi à surmonter à cette époque¹⁴⁴. L'appareillage implique de plus un travail de mise au point non dénué de risques¹⁴⁵. Il faut enfin préciser que la technique est adaptée pour comptabiliser les quantités de matière introduites puis observer leur évolution dans le temps, ce que cherchent à faire BERTHELOT et PÉAN dans le cas des « éthérifications ».

Le problème du chauffage Avec cet exemple, et en complément de l'analyse des travaux de DEVILLE, le développement des moyens de chauffage apparaît comme une question majeure dans les laboratoires de chimie parisiens disposant de suffisamment de moyens au milieu du XIX^e siècle. Pour ce faire, comme au laboratoire de l'ENS, BERTHELOT doit envisager des constructions complexes, comme le montre un ouvrage maçonné destiné à accueillir les vases clos et présenté en 1853 (voir la figure V.5)¹⁴⁶. Pour obtenir des températures fixes, la méthode à cette époque est d'utiliser le principe du bain-marie¹⁴⁷. Pour des températures inférieures ou égales à 100°C, BERTHELOT a recours au bain classique d'eau, moyennant quelques précautions contre les projections de liquide bouillant¹⁴⁸. Entre 100 et 400°C, il faut utiliser des bains d'huile, ce qui entraîne plusieurs difficultés. Le chauffage étant fait au charbon, l'huile peut s'enflammer en cas de débordement provoqué par l'explosion d'un vase clos. De plus, selon la nature de l'huile, la constance de la température est difficile à obtenir. Il faut alors utiliser un dispositif dans lequel la chauffe est régulière¹⁴⁹. C'est pourquoi le premier dispositif mis au point au début des années 1850 consiste en un système de fourneau à tirage réglable enfermé dans un bloc constitué par quatre murs en briques qui assure une inertie vis à vis des fluctua-

143. Concernant son usage pour les éthers, la technique est décrite en détail dans le premier mémoire sur les quatre relatifs aux « éthers » parus dans les *Annales de chimie et de physique* [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 412].

144. BERTHELOT 1853b.

145. BERTHELOT subit un grave accident de l'œil lorsqu'il est poste au laboratoire de PELOUZE en manipulant ces vases clos [JACQUES 1987, p. 39].

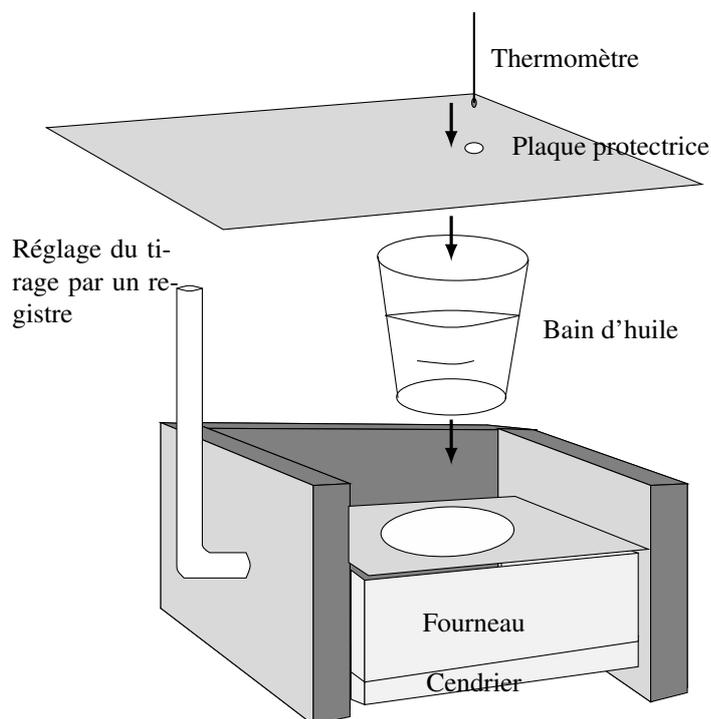
146. Le descriptif est donné dans [BERTHELOT 1853b, p. 353].

147. Les dispositifs de mesure de densités à très haute température de DEVILLE et TROOST reposent aussi sur ce principe (voir la page 73).

148. Couvercle et lame de plomb sur le vase [BERTHELOT 1853b, p. 352].

149. [ibid., p. 352] et [JUNGFLEISCH 1913, p. 54].

tions du chauffage ¹⁵⁰. Il faut une heure environ pour que le contenu des tubes soit considéré à la température du bain ¹⁵¹ (voir la figure V.5).



Le fourneau, séparé du cendrier par une grille, est surmonté d'une plaque de fer percée d'une ouverture dans laquelle se loge une marmite en fonte légèrement conique d'environ 70 centimètres de hauteur et à moitié remplie d'huile. Ainsi, un éventuel débordement est soustrait au contact des charbons enflammés. Le haut de la marmite arrive à quelques centimètres sous le haut du mur, ce dernier étant recouvert d'une lourde plaque de fer afin d'interdire les projections. Le bain, dont la température est contrôlée par un thermomètre, accueille les « vases clos », maintenus ainsi à température constante. Les performances de l'huile ne sont garanties qu'après une ébullition pendant plusieurs jours et évoluent au fur et à mesure de l'utilisation du bain. Après plusieurs heures de fonctionnement, sa température peut passer de 360°C à 400 ou 450°C [BERTHELOT 1853b, p. 354].

FIGURE V.5 – Dispositif de chauffe au charbon pour bain d'huile de BERTHELOT (1853-reconstitué d'après : [BERTHELOT 1853b, p. 354])

Il est également parfois nécessaire de « chauffer au rouge » et de dépasser les 400°C. Dans ce cas, BERTHELOT mentionne un autre dispositif comportant une grille à analyse organique remplie de charbons ardents et couverte de grilles en fer elles aussi remplies de charbons. Un tube placé dans la rainure de la grille est donc entouré de charbons sans les toucher (une grille à analyse présente la forme donnée en figure V.6). Un autre dispositif permet de chauffer « au rouge » une douzaine de tubes à la fois. Il est constitué de deux murs de briques maçonnés avec des rangs de briques saillant, déterminant plusieurs rainures horizontales. Un cadre métallique est fabriqué avec douze gouttières en tôle accueillant les tubes. Il est inséré dans les rainures du mur tandis que deux autres grilles chargées de charbons sont disposées de part et d'autres par placement dans les autres rainures. Les tubes sont ainsi entourés de charbons rouges (voir la figure V.7) ¹⁵².

150. *Ibid.*, p. 54.

151. BERTHELOT 1853b, p. 354.

152. *Ibid.*, p. 355.

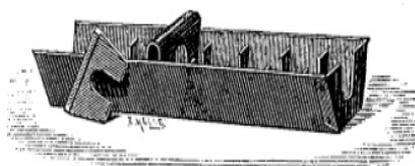


FIGURE V.6 – Exemple de grille à analyse [ROUSSEAU 1888, p. 187]

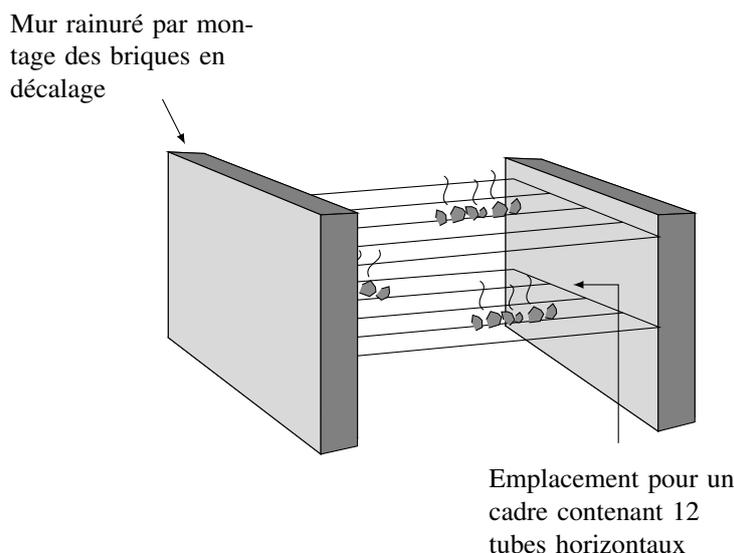


FIGURE V.7 – Dispositif de chauffe au rouge pour douze tubes de BERTHELOT (le cadre métallique accueillant les tubes n'est pas représenté) (1853-reconstitué d'après : [BERTHELOT 1853b, p. 355])

Ces dispositifs sont améliorés entre 1850 et 1860. Par exemple, le bain-marie à eau pour l'étude des *éthers* est équipé d'un serpentin de refroidissement permettant de condenser la vapeur¹⁵³. Mais l'évolution la plus significative tient au remplacement du charbon par un chauffage au gaz apportant une meilleure régularité¹⁵⁴. La recherche de techniques de chauffe performantes est prioritaire chez BERTHELOT. Dans un mémoire de 1868 publié dans les *Annales de chimie et de physique*, portant sur « divers appareils de chimie », il décrit par exemple un dispositif appelé « charbon à gaz » consistant à reproduire l'effet rayonnant d'un charbon porté au rouge à l'aide d'une lampe à gaz spéciale constituée d'un petit cylindre garni de trous dans lequel brûle le gaz avec un débit modéré¹⁵⁵. Il y signale par ailleurs ses liens avec les fabricants d'instruments WIESNEGG et ALVERGNIAT, comme DEVILLE au laboratoire de l'ENS¹⁵⁶. Mis

153. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 413.

154. Pour les *éthers*, BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES signalent qu'ils ont testé des dispositifs pour « remédier aux variations de température qui résultent des variations de pression de gaz » mais sans résultat satisfaisant. Ils procèdent donc à un contrôle manuel du chauffage par surveillance d'un petit manomètre donnant la pression du gaz et d'un thermomètre [ibid., p. 413].

155. [BERTHELOT 1868, p. 135-137]. Le mémoire montre également que BERTHELOT utilise et développe des moyens de transvasement de gaz, comme la pipette DOYÈRE*.

156. WIESNEGG fabrique le *charbon à gaz* tandis que la maison ALVERGNIAT conçoit un appareil plus complexe destiné à mesurer un flux de chaleur dans la décomposition de l'acide formique (voir la page 198) [ibid., p. 137, 143]. Le lien entre DEVILLE et ALVERGNIAT va apparaître dans cette même page.

en évidence dans le réseau de collaboration de BERTHELOT (voir la page 187), ces fabricants sont donc des médiateurs entre savants.

Les contenants Le récipient clos soumis au chauffage est, en dépit de sa simplicité fonctionnelle, un objet complexe à concevoir. BERTHELOT utilise des ballons, des *matras** ou des tubes en verre, ces derniers étant préférés pour leur plus grande résistance à la pression. Ils sont fermés à la lampe après remplissage. Dans les travaux sur les *éthers*, ils ont en général une contenance de quinze à vingt-cinq centimètres cubes mais peuvent aller jusqu'à un litre. Dans le cas du chauffage « au rouge », directement par le charbon, les tubes peuvent mesurer jusqu'à 50 ou 60 centimètres¹⁵⁷. Ils supportent parfois des pressions de plusieurs dizaines d'atmosphère ce qui implique de leur donner une épaisseur suffisante. Dans l'article de 1853 consacré aux vases clos, BERTHELOT montre une science de l'estimation de la résistance des tubes en verre à la pression en donnant une formule et une méthode d'essai destinée à estimer la pression de rupture¹⁵⁸. Il y explique également des techniques pour les très hautes pressions obtenues quand on chauffe au delà de 300°C. Une possibilité est d'enfermer le premier tube dans un second contenant un liquide très peu volatil comme l'essence de térébenthine par exemple. Une deuxième est l'utilisation d'un verre spécial, « vert très pâle particulier », matériau répandu à cette époque. En 1877, Georges LEMOINE le mentionne également et on le retrouve aussi au laboratoire de l'*ENS**¹⁵⁹. Afin de limiter encore les conséquences d'une explosion des tubes, ceux-ci sont eux-mêmes enfermés dans des tubes de fer¹⁶⁰. Leur utilisation fait l'objet de tours de main particuliers. Après avoir été fermés à une extrémité à la lampe, ils sont remplis à froid puis fermés de l'autre côté par soudage en forme de pointe à l'extrémité, ce qui permet à l'ouverture d'évacuer les gaz sans explosion. On peut y mettre des solides ou des liquides et compléter par une atmosphère de dioxyde de carbone ou d'hydrogène évitant l'action de l'air. L'ouverture après réaction nécessite des précautions selon que la réaction aura ou non dégagé des gaz¹⁶¹. Pour les réactions concernant les *éthers* à l'état de vapeur, l'alcool et l'acide sont pesés séparément dans de « petites ampoules à pointes effilées et scellées à la lampe ». Elles sont ensuite introduites dans un tube ou un *matras** de grande capacité (un litre environ) dont l'extrémité est étirée à la lampe puis scellée une fois que le vide y a été fait. Une légère secousse permet ensuite de briser la pointe des petites ampoules dont le contenu se vaporise dans le vide. Le vase est alors introduit dans le bain et lesté selon des techniques empruntées aux mesures de densités¹⁶². Ces opérations impliquent donc une utilisation courante des gaz et du vide comme au laboratoire de l'*ENS** dans les années 1860.

Une technique des vases clos venue d'Angleterre Il est certain que la maîtrise par BERTHELOT de la conception de vases clos résistant à la pression a été apprise au laboratoire de

157. BERTHELOT 1853b, p. 359.

158. *Ibid.*, p. 356.

159. Sur LEMOINE : [LEMOINE 1877, p. 157] et voir la page 326 ; sur le laboratoire de l'*ENS* (voir la page 284).

160. Fermés à un bout par une extrémité écrasée au marteau et à l'autre par un bouchon vissé. Des cas d'explosion de cette enveloppe métallique ayant même été relevés, une troisième enveloppe métallique peut être ajoutée pour éviter la libération brutale de gaz dans l'huile [BERTHELOT 1853b, p. 354].

161. *Ibid.*, p. 359-360.

162. Cette procédure est décrite dans le second mémoire sur les « éthers » [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 55-56].

PELOUZE¹⁶³. La technique lui a même valu un grave accident de l'œil¹⁶⁴. Par ailleurs elle peut être repérée en Angleterre à la fin des années 1840. PELOUZE a-t-il joué un rôle dans son importation en France ? Aucune source ne me permet de l'établir mais il y a un lien évident entre les objets d'étude qu'elle permet de manipuler dans les deux pays, ce qui laisse penser qu'elle circule avec ceux-ci. Le principal inventeur de ces techniques en vase clos est Edward FRANKLAND (1825–1899), chimiste anglais très productif sur le plan matériel¹⁶⁵, avec notamment le chauffage à reflux mis au point avec Hermann KOLBE (1818–1884) en 1846 dans le cadre d'études sur les radicaux et surtout des systèmes de chauffage en tubes scellés permettant d'atteindre de hautes pressions¹⁶⁶. Destinés à des études de chimie organiques menées à Queenwood College en 1847/1848 dans le but d'isoler le radical éthyle, ils rappellent les vases clos de BERTHELOT. De petite taille (trente millimètres), et réalisés en verre de Bohême très résistant, ils sont conçus pour faire réagir du zinc sur l'iodure d'éthyle après des essais infructueux avec le potassium à chaud, trop réactif¹⁶⁷. Après remplissage, ils sont placés dans un bain d'huile, première fois, d'après le biographe C. RUSSEL, que cette technique est utilisée¹⁶⁸. Ces expériences sont ensuite poursuivies à Marburg. Plusieurs années plus tard, à Manchester, FRANKLAND reprend la technique avec l'ingénieur James NASMYTH. Ils conçoivent un « digesteur »¹⁶⁹ capable de supporter de fortes pressions, formé d'un tube scellé enfermé dans un tube en cuivre, le tout chauffé dans un brûleur à gaz. L'appareil, qui permet de produire du diéthyle de zinc en grande quantité, est complété ensuite par un système d'injection. Il sera également utilisé par HOFMANN et le chimiste Alexander WILLIAMSON (1824–1904), dont je vais indiquer le rôle en mécanique chimique (voir la page 226)¹⁷⁰. Même si le lien direct entre PELOUZE et FRANKLAND ne peut être établi, la très grande parenté entre les objets de recherche de ces chimiste anglais et de ceux de BERTHELOT, à savoir des corps organiques portés à haute température, la ressemblance entre les techniques et les liens de PELOUZE avec les usines à gaz et l'Angleterre suggèrent qu'une circulation technique a eu lieu. D'ailleurs, dans sa publication de 1853 sur les vases clos¹⁷¹, BERTHELOT cite FRANKLAND, HOFMANN en complément de PAPIN, FARADAY, RÉGNAULT, Charles CAGNIARD DE LATOUR (1777–1859), ingénieur polytechnicien, et DE SÉNARMONT qui a tenté des synthèses minéralogiques en vase clos.

Un pilier technique au laboratoire du Collège de France Un bref saut en avant dans le temps, dans les années 1870, permet de comprendre à quel point ces *vases clos* vont devenir par la suite un standard au laboratoire du Collège de France de BERTHELOT. Par exemple, Philippe BARBIER (1848–1922), alors chef des travaux pratiques, les utilise dans des recherches de 1876, « Études sur le fluorène et les carbures pyrogénés ». Plus tard nommé professeur de

163. J'ai établi ce lien en page 178.

164. JACQUES 1987, p. 39.

165. FRANKLAND a suivi un apprentissage dans une pharmacie à Lancaster [RUSSEL 2000, p. 311]. Il travaille ensuite au laboratoire de Lyon PLAYFAIR à Londres. Il obtient son doctorat en 1849 grâce à des travaux de recherche sur les dialkyles de zinc et aura une carrière à Manchester puis Londres [ibid., p. 312].

166. Ibid., p. 314.

167. Il s'agit là de l'origine de recherches sur les alkyles de zinc [ibid., p. 315] dont je montrerai le lien avec le concept de valence (voir la page 202).

168. Ibid., p. 315.

169. Nom certainement donné en référence à la marmite de PAPIN*.

170. RUSSEL 2000, p. 316.

171. BERTHELOT 1853b.

chimie générale à Lyon de 1884 à 1919, il amorcera des travaux sur les organo-magnésiens qui inspireront Victor GRIGNARD (1871–1935). Il est un exemple représentatif de professeur exerçant dans une université de province à la fin du XIX^e siècle et préalablement formé au laboratoire de BERTHELOT¹⁷². La manière dont il présente la technique montre qu'elle est une référence¹⁷³. Dans la deuxième partie de son mémoire, il cherche en effet à étudier « l'action de la chaleur » sur les carbures et a recours à la technique du chauffage au rouge sur grille à analyse (voir la page 189) ainsi qu'à la préparation de tubes suivant les prescriptions de BERTHELOT pour l'épaisseur, la mise sous vide et la protection contre les explosions¹⁷⁴. Il utilise aussi ces techniques pour un essai de synthèse¹⁷⁵. À la même époque, les cahiers de laboratoire de Paul SABATIER, préparateur de BERTHELOT entre 1878 et 1880¹⁷⁶, contiennent d'une part des expériences ayant recours à la « grille à tubes de BERTHELOT »¹⁷⁷ et d'autre part des préparations en voie sèche de sulfures qu'il soumet ensuite à des essais calorimétriques¹⁷⁸. SABATIER donne l'image d'un préparateur disposant de techniques de voie sèche. Plus tard, dans son cahier de laboratoire à Toulouse, après 1882, il mentionne l'utilisation de tubes scellés ou de systèmes fermés pour des études de vitesses de réactions, techniques proches de celles du laboratoire du Collège de France qu'il a peut-être apprises lors de son passage en tant que préparateur¹⁷⁹. Enfin, une étude de 1875 de Gustave BOUCHARDAT (1842–1918), préparateur précédant BARBIER issu d'une famille de pharmaciens¹⁸⁰, consiste à obtenir la « polymérisation de l'isoprène » dans des tubes scellés portés à 280-290°C pendant dix heures dans une atmosphère d'acide carbonique pour obtenir des constituants d'essences naturelles, par exemple celle de térébenthine. L'*isoprène** est considéré ici comme un « carbure générateur », expression renvoyant à la démarche de synthèse de BERTHELOT¹⁸¹.

Cette technique des vases clos apparaît finalement comme un appareillage au cœur des réflexions des chimistes organiciens désirant travailler dans des conditions de hautes températures dans les années 1860 puis ont été ensuite transmises aux générations suivantes. Elle joue donc un rôle analogue à celui des distillations réductives, de la technique de l'agent minéralisateur (voir la page 56) ou encore des tubes comportant des zones chaudes et des zones froides utilisés dans le cas de la minéro-métallurgie au même moment.

172. Sur ce sujet : [COLLONGE 1950] et [BRAM et al. 1997].

173. Le document dont je dispose est un mémoire des *Annales de chimie et de physique* semblant correspondre à sa thèse [BARBIER 1876].

174. *Ibid.*, p. 515-517.

175. *Ibid.*, p. 513.

176. SABATIER est originaire de Carcassonne, a fait ses études secondaires à Toulouse puis est allé en classe préparatoire à l'École Sainte-Geneviève de Versailles. Il est élève de l'ENS entre 1874 et 1877. Après un passage d'un an à la Faculté des sciences de Bordeaux entre 1880 et 1881, il passera toute sa carrière à Toulouse où il créera un laboratoire de chimie. Voir : [LATTES 2012], [NYE 1986, p. sqq. 137] et [G. BERTRAND, CAMICHEL et DUPOUY 1954].

177. [Document d'archive en ligne : *Carnet laboratoire Sabatier, Collège de France, 1878. Toulouse. 1884 p. d.*, 30 octobre 1878, exp. 120, consulté en janvier 2015].

178. [Document d'archive en ligne : *Carnet n°2 Sabatier, Collège de France, 1878-1879 p. d.*, Feuillet 1 à 5, consulté en décembre 2015].

179. [Document d'archive en ligne : *Carnet laboratoire Sabatier, Collège de France, 1878. Toulouse. 1884 p. d.*, Feuillet 29, feuillet 37, consulté en janvier 2015].

180. MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 265.

181. BOUCHARDAT indique que ce travail est conduit au laboratoire du Collège de France de BERTHELOT [BOUCHARDAT 1875, p. 114].

V.1.3.3 Les cloches courbes et eudiomètres électriques, dans la lignée des vases clos

La mesure des volumes de gaz par les cloches courbes D'après la consultation croisée de sa bibliographie¹⁸² et de ses cahiers de laboratoire¹⁸³, BERTHELOT poursuit à partir de 1866 l'étude des carbures d'hydrogène avec une perspective *mécanique* beaucoup plus affirmée que dans les années 1850 en examinant des situations *d'équilibre* à haute température. Les montages fermés y sont très présents. La technique des vases clos est parfois utilisée¹⁸⁴, mais d'autres dispositifs reviennent plus fréquemment comme les *cloches courbes** en verre de Bohême placées sur le mercure et chauffées au gaz (voir la figure V.8)¹⁸⁵.

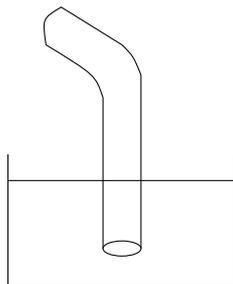


FIGURE V.8 – Principe d'une cloche courbe sur cuve à mercure

L'objectif de premiers travaux de 1866 est d'introduire des mélanges de gaz, par exemple de l'hydrogène et de l'éthylène, de leur appliquer une température élevée, « la plus voisine possible de celle qui détermine le ramollissement du verre », et de mesurer une variation de volume pour déterminer les quantités ayant réagi. Il s'agit donc de faire des bilans de matière, comme avec les vases clos¹⁸⁶, type d'interprétation que l'on retrouve régulièrement par la suite¹⁸⁷. Comme la technique des vases clos, les *cloches courbes* sont issues d'expériences de synthèse des années 1850. Par exemple, des travaux de 1858 sur le sulfure de carbone placé dans des tubes scellés portés à 300 ou 400°C¹⁸⁸ permettent de vérifier la pureté du sulfure de carbone en le faisant réagir sur des métaux « sulfurables »¹⁸⁹. Suit une série d'expériences destinées à réaliser l'association de carbone et d'hydrogène par réaction du sulfure de carbone sur un gaz hydrogéné, ou alors, en présence d'un métal capable de fixer le soufre¹⁹⁰. La technique de la

182. Voir par exemple la notice : [JUNGFLEISCH 1913, p. 168].

183. On trouve par exemple des relevés de mesures sur les carbures hydrogénés dans le cahier de laboratoire [*Manuscrits de Marcelin Berthelot p. d.*, MS3944 (1868, 1876), pages 57 et 76].

184. Elle est citée dans une publication de 1867, « Des carbures pyrogénés, sur différents carbures contenus dans le goudron de houille », dans une expérience destinée à soumettre ces carbures à une température de 200°C [BERTHELOT 1867c, p. 197].

185. Ces cloches courbes rappellent également les *tubes manométriques* utilisés en dissociation plus tard. Voir les pages 370 et 379.

186. BERTHELOT 1866a, p. 431.

187. Par exemple : [*ibid.*, p. 432, 439, 442]. Dans une autre publication, « Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène », [BERTHELOT 1866b, p. 446, 451, 453, 466]. Également, dans « Des carbures pyrogénés. Les polymères de l'acétylène. Synthèse de la benzine », [BERTHELOT 1867b, p. 52].

188. Rapportées dans le mémoire « Sur la synthèse des carbures d'hydrogène » [BERTHELOT 1858, p. sqq. 118].

189. BERTHELOT vérifie qu'il n'en résulte aucun dégagement gazeux ou de substances goudroneuses, ce qui traduirait la présence d'impuretés [*ibid.*, p. 119-120].

190. [*ibid.*, p. 51]. Pour le premier cas, gaz hydrogéné sur sulfure de carbone, trois modalités expérimentales différentes sont essayées : le gaz sur le sulfure de carbone, l'ajout d'un métal permettant de décomposer l'eau pour avoir de l'hydrogène « naissant », l'ajout de brome, produisant un composé intermédiaire bromé plus facile à hydrogéner [*ibid.*, p. 141].

cloche courbe est utilisée¹⁹¹ ainsi que des tubes scellés à la lampe chauffés à 275°C¹⁹².

Des équilibres établis dans l'eudiomètre électrique et par l'action de l'étincelle La cloche courbe est très proche dans son principe de l'eudiomètre*, puisqu'elle permet de mesurer des variations de volume suite à une réaction entre gaz. BERTHELOT utilise aussi ces instruments très courants à cette époque dans leur version électrique¹⁹³ pour les « équilibres pyrogénés »¹⁹⁴. Dans le mémoire « Nouvelles recherches de thermochimie » de 1869, deux exemples-phares sont exposés, la décomposition de l'acétylène et de l'acide cyanhydrique donnant lieu à des « équilibres »¹⁹⁵. L'étincelle est par ailleurs utilisée pour examiner la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau¹⁹⁶ et pour obtenir de l'acétylène à partir du gaz des marais*¹⁹⁷. BERTHELOT examine la décomposition de l'acétylène sous *différentes pressions* en comprimant plus ou moins le gaz par une colonne de mercure et en déclenchant des étincelles par des fils de platines protégés par des tubes en verre recourbés¹⁹⁸.

Ces expériences de synthèse mettant en évidence des équilibres sont dans la continuité technique d'un autre succès de BERTHELOT : la synthèse de l'acétylène* dans l'œuf électrique. Ce dernier, constitué d'un ballon en verre dans lequel circule un courant d'hydrogène au contact d'électrodes de carbone sièges d'un arc électrique provoqué par soixante éléments d'une pile BUNSEN¹⁹⁹, est un autre chaînon essentiel du programme de synthèse²⁰⁰. Jean JACQUES ironise sur le nom de cette expérience qui « à lui seul est une trouvaille publicitaire qui mérite la postérité »²⁰¹, la métaphore de l'œuf traduisant en effet la symbolique de la nature créatrice. Mais après tout, comme DEVILLE, BERTHELOT doit assurer la publicité de ses expériences afin de garantir le succès des faits. Publiées à partir de 1862 et exposées dans un mémoire des *Annales de chimie et de physique* en 1863²⁰², ces expériences sont de deux types : l'action de « l'étincelle d'un puissant appareil d'induction »²⁰³ sur le gaz des marais*²⁰⁴ et la synthèse directe de l'acétylène à partir du carbone et de l'hydrogène²⁰⁵. Un conflit d'antériorité surgit à propos de cette expérience avec le professeur MORREN doyen de la Faculté des sciences de Marseille qui a constaté en 1859 la formation d'un hydrocarbure dans un courant d'hydrogène traversé par l'étincelle mais BERTHELOT conserve la gloire de cette découverte en argumentant sur le fait que MORREN ne dispose pas des moyens analytiques pour prouver qu'il s'agit de l'acétylène. Dans sa biographie de BERTHELOT, Jean JACQUES présente par ailleurs ce débat comme la défaite d'un modeste professeur provincial devant un chimiste parisien se considé-

191. *Ibid.*, p. 142.

192. *Ibid.*, p. 142, 146.

193. Voir dans le glossaire, l'entrée eudiomètre électrique* et l'annexe B.

194. Pour la définition des « équilibres pyrogénés », voir juste avant en page 172.

195. BERTHELOT 1869b, p. 160, 164.

196. *Ibid.*, p. 180.

197. *Ibid.*, p. 156.

198. *Ibid.*, p. 199.

199. JACQUES 1987, p. 61.

200. À partir de l'acétylène, on peut enchaîner une série de réactions permettant d'obtenir de l'éthylène puis de l'alcool. Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 225] et [JACQUES 1987, p. 61-63].

201. *Ibid.*, p. 61.

202. BERTHELOT 1863.

203. Certainement, des bobines de RUHMKORFF*.

204. Le gaz des marais désigne le méthane que BERTHELOT note C²H⁴. L'acétylène est noté C⁴H² [BERTHELOT 1863, p. 59].

205. *Ibid.*, p. sqq. 64.

rant comme supérieur²⁰⁶. À cette époque, il est vrai que les laboratoires parisiens disposent de beaucoup de moyens techniques pour la voie sèche, cette première partie le montre, ce qui permet à des savants comme BERTHELOT de disqualifier encore plus facilement un universitaire provincial annonçant une découverte qui lui ferait concurrence. Mais finalement, la circulation d'idées et de techniques a lieu à grande échelle même si elle finit par déboucher sur un fait nouveau dans les endroits les mieux équipés et dont les résultats sont relayés efficacement, à savoir ici les laboratoires parisiens²⁰⁷. Ce conflit rappelle également que l'interprétation des réactions provoquées par l'étincelle est un sujet fréquent à ce moment²⁰⁸.

Dans les années 1860, il s'est finalement produit un événement technique au laboratoire de BERTHELOT en relation avec une avancée cognitive. Alors que ce dernier était venu à la voie sèche dans les années 1850 par des appareils ouverts en raison de l'utilisation des distillations sèches notamment, il décide de privilégier l'usage d'appareils fermés (les vases clos, les cloches courbes, les eudiomètres) pour la mécanique chimique des carbures pyrogénés, comme il l'a fait pour les éthers. Comme cette utilisation est associée à des interprétations consistant à faire des bilans de matière (j'y reviens plus en détail en page 213), on peut supposer que ce choix technique est lié à une autre approche de mécanique chimique que celle choisie par DEVILLE. Ce dernier cherche à caractériser l'état des mélanges tandis que BERTHELOT veut quantifier la fraction de réactif qui a réagi au bout d'une durée déterminée. Deux types de mécanique chimique se profilent.

V.1.4 Des emprunts à DEVILLE, maître du « feu »

L'histoire précédente de l'expérience de *l'œuf électrique* est importante pour le lien qu'elle révèle entre BERTHELOT et DEVILLE. BERTHELOT indique en effet qu'il a d'abord cherché à appliquer l'action de la chaleur pour obtenir l'acétylène à partir de carbone et d'hydrogène en ayant recours à « l'obligeance de M. Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, qui [a mis] à [sa] disposition, avec sa libéralité ordinaire, ses appareils de l'École Normale et sa grande expérience du feu »²⁰⁹. Les deux chimistes sont donc en relation au début des années 1860 car BERTHELOT considère DEVILLE comme un spécialiste des très hautes températures. Il a donc besoin de ses services. Les progrès en voie sèche minéro-métallurgique ont donc un effet émulateur sur les autres travaux chimiques²¹⁰ et la reconnaissance de l'expertise de DEVILLE dans le domaine des hautes températures par BERTHELOT le conduit à s'inspirer à deux reprises de ses appareils.

206. Sur ce conflit, voir [JACQUES 1987, p. 61-63]. On trouve un échange entre MORREN et BERTHELOT dans un numéro de la revue *Cosmos* de 1862. Voir : [MORREN 1862] et [BERTHELOT 1862b]. Sur quelques éléments de biographie de MORREN, voir la page 185.

207. L'expérience est en effet annoncée par BALARD à l'Académie des sciences le 17 mars 1862 [JACQUES 1987, p. 61].

208. Voir la comparaison que fait DEVILLE entre étincelle et modèle permis par les *tubes chaud et froid* (voir la page 140).

209. BERTHELOT 1863, p. 66-67.

210. Finalement, les hautes températures ne donnent pas le résultat attendu ce qui pousse BERTHELOT à concevoir *l'œuf électrique*.

V.1.4.1 Un montage inspiré de la forme des tubes chaud et froid

Le premier exemple est un appareil ouvert constitué de deux tubes coaxiaux et porté à haute température²¹¹. Il est décrit dans le mémoire de 1869, « Nouvelles recherches de thermochimie », où l'on voit donc que BERTHELOT a fait précéder ses recherches sur les calorimètres des années 1870 de plusieurs expériences de voie sèche. Il est question d'y rechercher l'existence d'un « équilibre » concernant le sulfure de carbone, corps minéral générateur de corps organiques présentant la particularité de se former avec absorption de chaleur. L'appareil ressemble à la forme des tubes chaud et froid de DEVILLE (voir la page 134) mais l'idée ici n'est pas de refroidir le tube central, qui au contraire, est chauffé par le rayonnement du tube extérieur, large et constitué de grès. Dans ce dernier, du soufre en vapeur circule lentement et vient en contact de coke tandis que dans le tube central, beaucoup plus fin, circule de la vapeur de sulfure de carbone. Un dépôt de carbone se forme à l'intérieur et du soufre se condense sur la partie froide du tube (voir la figure V.9)²¹².

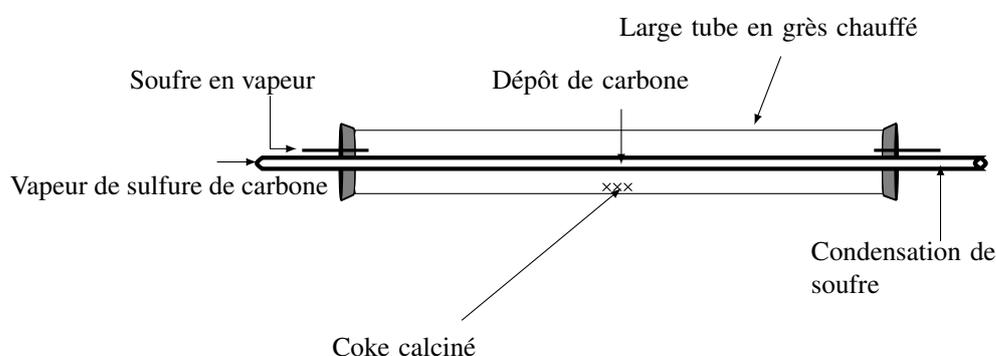


FIGURE V.9 – Appareil d'étude de l'équilibre de décomposition du sulfure de carbone de BERTHELOT (reconstitué d'après : [BERTHELOT 1869b, p. 169])

BERTHELOT en conclut qu'on observe indifféremment une décomposition partielle du sulfure de carbone ou une combinaison partielle du carbone et du soufre à la même température. L'argumentation associée à ce montage sera importante à analyser comme je l'ai fait avec les appareils de DEVILLE dans la mesure où elle fait ressortir une approche de mécanique chimique différente de celle de l'état dissocié et a recours à un concept d'équilibre considéré comme une action limitée par son inverse (voir la page 213). L'intérêt de cet appareil est alors de séparer géographiquement les deux actions. Il est à noter par ailleurs que le cahier de laboratoire de SABATIER, après son passage au Collège de France²¹³, mentionne l'utilisation d'un « tube chaud et froid d'aspiration », calqué sur le principe du dispositif de prélèvement de gaz dans la flamme conçu par DEVILLE (voir la page 135)²¹⁴. Ces techniques se sont donc à ce moment largement répandues dans les années 1880, ce qui montre l'influence technique des travaux de DEVILLE sur la chimie organique en voie sèche.

211. La comparaison avec une expérience dans un tube en porcelaine expliquée juste avant laisse penser que c'est un « chauffage au rouge » [BERTHELOT 1869b, p. 169].

212. *Ibid.*, p. 168-169.

213. Quelques éléments biographiques sur SABATIER sont donnés en page 193.

214. Expérience vraisemblablement datée de 1881 car cette année est inscrite deux pages avant [Document d'archive en ligne : *Carnet laboratoire Sabatier, Collège de France, 1878. Toulouse. 1884 p. d.*, Feuillet 21, consulté en janvier 2015].

V.1.4.2 La technique de la détection d'augmentation de température

Un deuxième appareil montrant un lien matériel avec DEVILLE apporte à BERTHELOT de nouvelles possibilités pour une mécanique chimique fondée sur les chaleurs de réaction à partir de 1864²¹⁵. L'appareil consiste à détecter une augmentation de température dans une vapeur d'acide formique en décomposition. L'acide formique a été obtenu par BERTHELOT par contact entre une solution de potasse et du monoxyde de carbone en 1856²¹⁶. La réaction est thermiquement particulière dans la mesure où ce corps est une combinaison nécessitant un apport de chaleur comme le sulfure de carbone évoqué dans le paragraphe précédent, fait inhabituel que DEVILLE interprète quant à lui par une accumulation de *chaleur latente* (voir la page 157). En 1856, BERTHELOT a observé que l'acide formique ne se forme que par un très long contact entre le monoxyde de carbone et la solution de potasse, ce qu'il a attribué à l'effet d'une faible *affinité*, conduisant cependant à un composé très stable²¹⁷. Lorsqu'il reprend l'étude de ce corps en 1864, il établit qu'il « se produit un travail positif [une libération de chaleur] dans la décomposition de l'acide formique, et par conséquent, un travail négatif [une absorption de chaleur] dans sa formation »²¹⁸ grâce à un appareil conçu par le fabricant ALVERGNIAT qu'il « met sous les yeux de l'Académie » en 1864 et qui sera également décrit dans un mémoire des *Annales de chimie et de physique* de 1868²¹⁹. Cet instrument est donc considéré comme nouveau et original²²⁰. L'acide formique est préchauffé puis dirigé dans un ballon entouré d'une masse d'air où se produit la décomposition (voir la figure V.10). Une augmentation de température d'une dizaine de degrés est alors constatée dans ce ballon, ce qui traduit une libération de chaleur.

Le principe de cette expérience a déjà été mis en œuvre en 1863 par DEVILLE dans le cadre d'une controverse sur les densités anormales du chlorhydrate d'ammoniac (voir la page 208) mais dans une version ne prévoyant pas le préchauffage des réactifs. Il lui donne ensuite une forme proche de celle du montage de BERTHELOT, grâce au concours du même fabricant, ALVERGNIAT, et le présente à l'Académie des sciences un mois après BERTHELOT²²¹. Tous

215. E. ANTZOULATOS montre le caractère initiateur de cette étude vis à vis des recherches thermochimiques [ANTZOULATOS 2016, p. 278]. Cet exemple est utilisé dans de premières réflexions de mécanique chimique fondées sur les chaleurs de réaction en 1864 dans des *Leçons sur les méthodes générales de synthèse en chimie organique* professées au Collège de France [ibid., p. 259-270].

216. Ibid., p. 176.

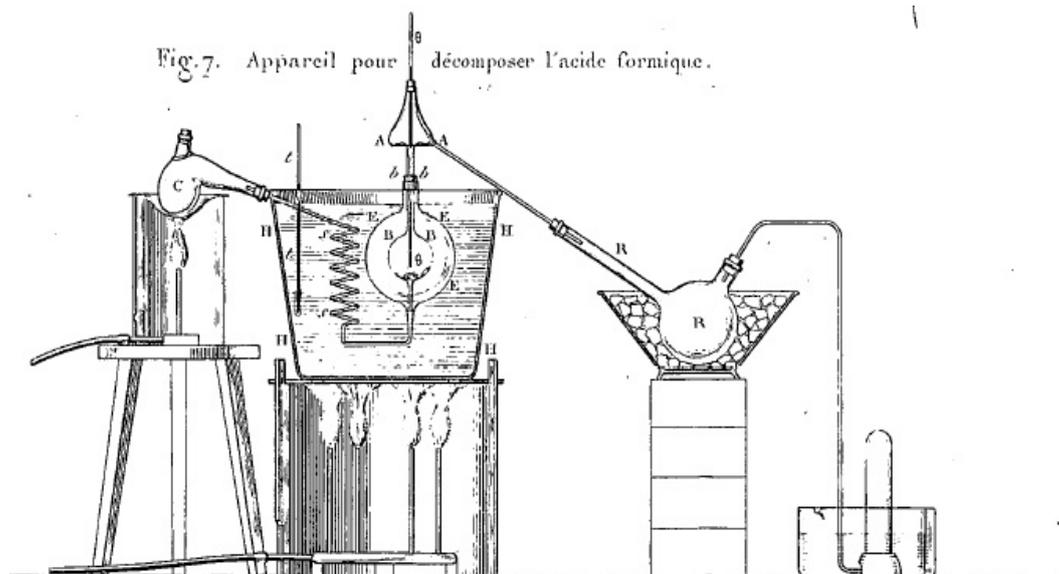
217. Ibid., p. 278.

218. [BERTHELOT 1864c, p. 902]. Dans d'autres publications, BERTHELOT montre que l'acide formique peut être formé soit à partir de monoxyde de carbone et d'eau, soit à partir de dioxyde de carbone et d'hydrogène [BERTHELOT 1864a, p. 818]. Il compare la chaleur de combustion d'un équivalent d'oxyde de carbone (67 calories), à celle de l'acide formique (96 calories) qui lui est donc supérieure, ce qui implique selon lui que la formation de l'acide ait lieu avec absorption de chaleur. Ces valeurs sont données dans [BERTHELOT 1864d]. E. ANTZOULATOS signale que la chaleur de combustion de l'acide formique est en réalité plus faible [ANTZOULATOS 2016, p. 278]. L'argument de BERTHELOT est le suivant : si la combustion de l'acide formique libère une plus grosse quantité de chaleur que celle du monoxyde de carbone tout en donnant ce même monoxyde de carbone et de l'eau, ou alors un système thermiquement équivalent formé de dioxyde de carbone et d'hydrogène, c'est que le passage de l'acide formique aux oxydes de carbone libère lui aussi de la chaleur et donc, la formation de ce corps à partir du monoxyde de carbone et l'eau en absorbe [BERTHELOT 1864a, p. 818] et [BERTHELOT 1864b, p. 861-863].

219. Voir le *Compte rendu de l'Académie des sciences* « Sur la décomposition de l'acide formique » [BERTHELOT 1864c] et le mémoire [BERTHELOT 1868].

220. Ces travaux sont présentés par BERTHELOT dans plusieurs *Comptes rendus de l'Académie des sciences* expliquant d'une part les raisonnements qui l'ont conduit à supposer ces échanges de chaleurs et présentant d'autre part l'appareil à l'Académie des sciences. Voir les publications : [BERTHELOT 1864d], [BERTHELOT 1864a] et [BERTHELOT 1864b]. Pour le montage : [BERTHELOT 1864c] et [BERTHELOT 1868].

221. Présentation de l'appareil par BERTHELOT le 28 novembre 1864 [BERTHELOT 1864c] et le 26 décembre par DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864a].



Une cornue C, chauffée au gaz, contient l'acide formique qui se vaporise. La vapeur, en circulant dans un serpentín prend la température d'un bain d'huile (de l'ordre de 267°C) puis se dirige dans un ballon (B) contenant un peu de mousse de platine. l'espace réactionnel est entouré d'air, contenu dans le ballon (E) dont la masse est comparable à celle de la vapeur, siège de la réaction. La mousse de platine provoque la décomposition d'une partie de l'acide formique en dioxyde de carbone et hydrogène. Les vapeurs se condensent dans le ballon (R) et les gaz sont recueillis sur une cuve à eau ou à mercure [BERTHELOT 1868, p. 141-142] et [BERTHELOT 1864c].

FIGURE V.10 – Appareil pour décomposer l'acide formique [BERTHELOT 1868, Planche I]

deux ont donc certainement échangé sur cet appareil, puisqu'ALVERGNIAT est intervenu dans les deux cas pour la fabrication définitive. La médiation des fabricants d'instruments permet donc un échange entre savants, avec cependant des techniques de prédilection selon les cadres conceptuels utilisés. En effet, DEVILLE ne se servira plus de cette technique contrairement à BERTHELOT (voir la page 372). Quelques données sur ce fabricant médiateur entre BERTHELOT et DEVILLE figurent dans l'encadré V.11.

La maison ALVERGNIAT frères Fondé en 1858 et située au 30, rue de la Sorbonne, cet atelier se consacre d'abord surtout au verre soufflé puis s'adjoindra en 1880 un atelier de mécanique de précision. Il est réputé pour ses baromètres ainsi que ses trompes à eau et à mercure. Il sera repris en 1890 par Victor CHABAUD qui le dirigeait depuis 1879. Ce dernier diversifiera le catalogue (tubes à rayons X, instruments d'océanographie par exemple)^a.

a. Voir : [En ligne : *L'Empire de la Physique p. d.*, p. 35, consulté en décembre 2014].

FIGURE V.11 – Repères historiques sur le fabricant d'instruments ALVERGNIAT

Cette analyse des appareils utilisés au laboratoire du Collège de France par BERTHELOT montre en définitive que la voie sèche joue un rôle essentiel dans ses réflexions de mécanique chimique. Celles-ci viennent dans le continuité du problème de la synthèse organique et sont liées, pour la voie sèche, aux carbures pyrogénés, objets nouveaux issus des usines à gaz. Si BERTHELOT maîtrise des techniques d'appareils ouverts, il fait le choix d'étudier la mécanique des carbures pyrogénés de préférence avec des appareils fermés qui permettent de comptabiliser les quantités de corps produits puis il complète avec quelques montages ouverts inspirés des

travaux de DEVILLE grâce à des échanges qui montrent que ces derniers sont en train de questionner l'ensemble de la mécanique chimique. Celle pratiquée au laboratoire de BERTHELOT repose sur des concepts différents de la dissociation. L'équilibre comme réaction limitée par son inverse, la prise en compte du temps et de la succession des étapes y jouent le rôle central. J'analyserai donc ces concepts plus en détail en relation avec la question du fait scientifique après avoir mis en évidence des points communs techniques et conceptuels entre le laboratoire de BERTHELOT et celui de WURTZ à la Faculté de médecine de Paris.

V.2 La mécanique chimique par voie sèche au laboratoire de WURTZ et la chimie structurale

V.2.1 Le laboratoire de WURTZ : organisation, objets d'étude et concepts

L'historiographie a classé Charles Adolphe WURTZ, chimiste organicien, dans une catégorie différente de BERTHELOT en raison de son positionnement atomiste. Les types de chimie pratiquée par les deux savants présentent effectivement des différences, principalement sur la question des représentations des molécules ou des corps, sur l'explication de l'isomérisme ainsi que sur les poids atomiques. Cependant, en mécanique chimique, ils se rejoignent sur de nombreux points ²²².

V.2.1.1 Un laboratoire de chimie à la Faculté de médecine de Paris

Fils d'un pasteur luthérien de Strasbourg, WURTZ est un médecin de formation ²²³. Durant ses études à la Faculté de médecine de Strasbourg entre 1835 et 1843, il présente deux thèses : *Histoire de la bile à l'état sain et à l'état pathologique* en 1835 et *Essai sur l'albumine et la fibrine* en 1843. Passionné de chimie, il occupe plusieurs postes de préparateur en chimie, pharmacie ou physique ainsi que celui de chef des travaux chimiques en 1839 puis effectue en 1842 une période de cinq mois au laboratoire de LIEBIG à Giessen. Il vient ensuite à Paris en 1844 comme préparateur de BALARD à la Faculté des sciences puis est embauché quelques mois plus tard comme préparateur au laboratoire de DUMAS à la Faculté de médecine de Paris. Comme DEVILLE ou BERTHELOT, sa carrière démarre donc à la jonction des événements révolutionnaires de 1848. Il doit beaucoup à DUMAS qui, selon N. PIGEARD, l'estimera toujours en dépit de leurs désaccords sur l'atomisme ²²⁴. De 1846 à 1851, il est ainsi recruté comme chef des travaux chimiques à l'ECAM*, certainement avec le soutien de DUMAS, puis a l'opportunité, entre 1850 et 1852, d'enseigner comme professeur de chimie dans un nouvel établissement, l'Institut agronomique de Versailles ²²⁵. En 1853, il est nommé professeur titulaire à la Faculté de médecine de Paris ²²⁶ puis occupera finalement une chaire de chimie organique créée pour

222. Il faut observer par ailleurs que E. JUNGFLAISCH qualifie WURTZ d'« émule » de BERTHELOT dans sa notice biographique sur ce dernier [JUNGFLAISCH 1913, p. 51].

223. Sur WURTZ, voir : [ROCKE 2001], [PIGEARD 2007], [PIGEARD-MICAULT 2008], [FRIEDEL 1885].

224. PIGEARD-MICAULT 2008, p. 545.

225. Plusieurs écoles semblent avoir été créées dans les années suivant la révolution de 1848. Voir par exemple le cas d'une école d'administration dans laquelle Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE a transitoirement enseigné (voir la page 90).

226. Suite au départ de DUMAS de la chaire de Chimie organique et pharmacie en 1852 et au décès de Mateu ORFILA [PIGEARD-MICAULT 2008, p. 546].

lui à la Faculté des sciences de Paris à partir de 1875.

La carrière de WURTZ est donc liée aux facultés de médecine, en particulier celle de Paris où il crée trois laboratoires. Le premier, en 1853, est une structure privée au sein de la faculté, que N. PIGEARD présente comme un « coup de force » dans la mesure où il est destiné à des études de chimie sans visée nécessairement médicale²²⁷. Financée par une participation mensuelle des élèves, ce qui ne l'empêche pas de s'endetter, cette structure ne sera régularisée qu'en 1868, à la création de l'EPHE* (voir la page 253), et va voir passer près de cent soixante collaborateurs entre 1853 et 1884, dont la moitié sont des étrangers, recrutés essentiellement par réseaux de connaissances, ce qui révèle une très grande circulation des chimistes à l'échelle européenne à cette époque²²⁸. On peut noter, parmi ces collaborateurs, Gustave BOUCHARDAT, futur préparateur chez BERTHELOT (voir la page 193), illustrant également les transferts de personnes entre les laboratoires parisiens. De même, Charles GIRARD, spécialiste des colorants issus des goudrons de houille (voir la page 180), fait partie des collaborateurs du laboratoire de 1871 à 1880²²⁹. En 1874, WURTZ crée également un laboratoire de « chimie biologique », aboutissement d'un projet défendu depuis 1872. Il y place à la direction un de ses élèves, Armand GAUTIER (1837–1920), chimiste ayant travaillé un peu avant avec DEVILLE (voir la page 344)²³⁰. Ce laboratoire, non rattaché quant à lui à l'EPHE* mais à l'école pratique de médecine affiche par son nom une thématique beaucoup plus proche de la pratique médicale. Selon N. PIGEARD cependant, il contribuera comme l'autre laboratoire, à former de nombreux chimistes dans l'optique de la « théorie atomique ». Enfin un troisième laboratoire créé au même moment que le précédent, le Laboratoire d'exercice de chimie pathologique, n'est pas destiné à la recherche mais à l'enseignement²³¹.

Le premier laboratoire de chimie de WURTZ, initialement privé, considéré par l'historiographie comme la pépinière de l'atomisme en France²³², est plutôt spacieux, avec cinq salles, dont une prévue pour des cours. Il est équipé d'eau courante, de gaz et d'une bonne ventilation²³³. Un extrait d'une lettre de 1854 de Charles FRIEDEL (1832–1899) à ses parents²³⁴ le décrit comme comportant trois salles au rez-de chaussée, dont une dotée de trois balances de précision, à proximité d'une salle de cours, et une autre accueillant des fourneaux et servant aux préparations de cours. Une grande cour située à proximité est parfois investie quand le temps le permet. Une salle à l'étage abrite une « machine pneumatique et d'autres instruments » ainsi que des collections. FRIEDEL signale en particulier un appareil qu'il juge « compliqué » et qu'il utilise pour préparer du chlorure d'antimoine. Le montage comporte des vases en verres différents, des tubes, deux fourneaux et des « terrines pour refroidir »²³⁵. Des techniques de manipulation de gaz et de hautes températures sont donc présentes dans ce laboratoire. Je vais en donner un aperçu par le prisme de la mécanique chimique par voie sèche après avoir résumé l'optique chi-

227. [PIGEARD 2007, p. 44-45].

228. De même, WURTZ est allé se former à Giessen au laboratoire de LIEBIG [ibid., p. 51]. Il effectue également en mai 1868 une mission de visites et d'observations de laboratoires de chimie en Allemagne en vue de la préparation de la création de l'EPHE [FAUQUE 2005, p. 511].

229. PIGEARD 2007, p. 368.

230. Ibid., p. 53.

231. Ibid., p. 53-57.

232. Voir : [FAUQUE 2005, p. 525] et [PIGEARD 2007, p. sqq. 51]. Ces deux textes citant également les travaux d'Anna CARDEIRO.

233. FAUQUE 2005, p. 520.

234. FRIEDEL est collaborateur du laboratoire entre 1854 et 1866 [PIGEARD 2007, p. 368].

235. HANRIOT 1900, p. iv.

mique *structurale* des travaux qui y sont menés car elle expliquera plusieurs controverses avec l'approche de DEVILLE.

V.2.1.2 Concept d'atomicité et chimie structurale

Mes sources indiquent beaucoup moins d'activité en mécanique chimique au laboratoire de WURTZ que dans celui de BERTHELOT. En effet, dans la continuité des travaux de GERHARDT et WILLIAMSON sur les types chimiques (voir la page 226), la chimie organique de WURTZ est centrée sur la question structurale, c'est-à-dire la manière dont s'enchaînent les atomes dans une molécule, avec en ligne de mire les questions d'isomérisation et du lien entre les atomes. Ces interrogations se basent, à partir de la moitié des années 1850, sur le concept d'*atomicité**, représentant la « puissance de combinaison d'un atome », si l'on reprend les termes de WURTZ dans une leçon qu'il donne devant la Société chimique en 1863²³⁶. Cette dernière, synchronisée avec les *Leçons sur la dissociation* de DEVILLE et les premières interrogations de BERTHELOT sur la mécanique chimique montre donc que se pose en France, à ce moment, la question des raisons pour lesquelles les combinaisons chimiques se font et se défont. Le terme d'*atomicité* est lié à la mécanique chimique, mais au sens d'une *statique chimique**²³⁷, décrivant l'enchaînement des atomes mais s'intéressant moins aux raisons pour lesquelles leurs liens changent. La formation du concept d'*atomicité* se fait de manière concomitante en plusieurs lieux, avec des dénominations variables²³⁸. L'un des premiers auteurs connus est FRANKLAND²³⁹ qui constate en 1847, dans le cadre de ses travaux sur le radical éthyle (voir la page 191), que le zinc a la faculté de se lier à un nombre déterminé d'atomes qu'il nomme en 1852, *valence**. Friedrich August KEKULÉ (1829–1896) quant à lui appelle cette capacité, *atomicité**²⁴⁰. WURTZ utilise également ce concept car il permet d'englober les types²⁴¹ dans une explication plus générale et c'est dans son laboratoire, en 1858, qu'un collaborateur écossais, Archibald Scott COUPER (1831–1892), ancien élève de KEKULÉ²⁴², postule la *quadrivalence* du carbone²⁴³, parallèlement au russe Alexandre BUTLEROV (1828–1886), ayant également séjourné à Paris et ancien élève de KEKULÉ²⁴⁴. La représentation du lien entre atomes par un trait apparaît à cette époque et est attribuée à COUPER²⁴⁵. Le plus remarquable avec ce concept d'*atomicité* est qu'il n'est pas perçu par tous les chimistes comme ayant le même degré de réalité. KEKULÉ ne croit pas vraiment à l'existence des atomes. COUPER quant à lui, attribue à la représentation moléculaire

236. WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 220.

237. *Statique chimique* est employé ici au sens où l'entendront plus tard des chimistes allemands comme Julius Lothar MEYER (1830–1895). Voir le glossaire.

238. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 194].

239. J'ai identifié son rôle technique dans la création de la technique des vases clos (voir la page 191).

240. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 182.

241. Voir dans le glossaire l'entrée *théorie des types**.

242. ROCKE 1984, p. 272.

243. COUPER n'est resté qu'un an au laboratoire de WURTZ, de 1857 à 1858 [PIGEARD 2007, p. 366].

244. [ROCKE 1984, p. 272] et [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 94]. En découlent beaucoup de réflexions parmi tous ces chimistes sur l'isomérisation, avec des désaccords sur la manière d'interpréter les variations de capacité de combinaison des éléments, comme par exemple le carbone non tétravalent dans l'éthylène [*ibid.*, p. 195].

245. Voir : [KLEIN 2003, p. 29] ; À ce propos, voir aussi : [KUBINGA 2002, p. 838-839, tome 2]. D'autres moyens de représentation coexistent comme les *formules en chapelets de saucisses* de KEKULÉ [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 195] dans lesquelles chaque atome est représenté par une sorte de boudin comportant autant de renflements que de possibilités de liens interatomiques. Des exemples de représentations *bread-rolls* sont donnés dans [KUBINGA 2002, p. 828, tome 2].

un sens réaliste, conviction que ne partage pas WURTZ, préférant la position de KEKULÉ²⁴⁶. L'atomicité est donc à ce moment essentiellement un concept associé à des représentations graphiques permettant de raisonner sur les différences entre corps constatées expérimentalement. Ainsi, dans la question de l'opposition entre atomistes et équivalentistes, ne faut-il pas voir WURTZ comme un ardent défenseur du réalisme de l'atome et ses opposants équivalentistes, BERTHELOT et DEVILLE, comme des négationnistes de la structure particulière de la matière²⁴⁷. En résumé, la différence entre BERTHELOT et WURTZ réside dans l'importance accordée à l'atomicité et à la statique chimique pour le second, mais dès qu'il s'agit de traduire le changement et la *marche des réactions*, les interprétations se rapprochent, nous allons le voir. De plus, les deux laboratoires sont proches par les objets techno-scientifiques pharmaceutiques étudiés, les techniques utilisées et une conception de la science structurante pour la société dans son ensemble.

V.2.1.3 Des objets d'étude d'intérêt médical

Un survol des travaux de WURTZ est nécessaire pour situer ses objets d'étude par rapport à la mécanique chimique²⁴⁸. Il travaille initialement à partir de 1842 sur des questions de formules d'acides contenant du phosphore²⁴⁹ puis étudie des composés à base de phosphore, de soufre et de chlore, dont l'un, le chlorosulfure de phosphore a été étudié par le pharmacien SÉRULLAS. Un parallèle est fait à cette occasion entre les composés minéraux et les combinaisons organiques. Des travaux sur les « éthers cyaniques » et « éthers isocyanique » obtenus par distillation sèche de sels contenant le cyanate²⁵⁰ permettent ensuite de découvrir les « ammoniacales composées » ou encore amines* en 1849, travaux poursuivis par HOFMANN qui, il faut le rappeler, oriente son assistant PERKIN sur l'étude de l'aniline, amine aromatique à l'origine du colorant « mauveine », en 1856 (voir la page 175)²⁵¹. Les éthers cyaniques et isocyaniques conduisent également aux amides*²⁵². Après la découverte d'un alcool nouveau en 1852, l'alcool butylique (le butanol), à partir d'huile de pomme de terre et de betterave, WURTZ met ensuite au point une méthode de synthèse d'éthers à partir d'iodure alcoolique et de sels d'argent²⁵³. Puis il élabore en 1855 une méthode consistant à associer deux radicaux différents en faisant réagir deux « éthers iodhydriques »²⁵⁴ avec du sodium, synthèse restée connue sous le nom de « réaction de WURTZ ». De premières hypothèses sur les possibilités de liens entre radicaux et atomes sont alors émises, avec l'idée de déterminer des règles communes à la chimie organique et minérale. À partir de 1857, des travaux sur les glycols* permettent d'envisager la « polyatomicité » d'un radical (c'est-à-dire la possibilité pour lui de s'associer plusieurs fois à un autre groupe ato-

246. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 195.

247. Pour plus d'explications sur l'anti-atomisme de DEVILLE, voir les pages 99 et 206. D'ailleurs, sa leçon de philosophie chimique devant la SCP* n'aborde pas la question du réalisme de l'atome mais présente l'option atomiste essentiellement comme un travail de remise en ordre du système des poids atomiques en conformité avec un ensemble de constatations expérimentales [WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 39-84].

248. La notice écrite par Charles FRIEDEL en donne un bon aperçu [FRIEDEL 1885].

249. Principalement l'acide hypophosphoreux étudié en 1842 au laboratoire de LIEBIG à Giessen et poursuivies dans celui de DUMAS. La formule de ce corps est : H_3PO_2 [ibid., p. 37].

250. Ibid., p. 37-40.

251. Sur l'intérêt de HOFMANN pour ces travaux, voir : [ROCKE 2001, p. 168].

252. FRIEDEL 1885, p. 40-42.

253. Ibid., p. 43.

254. C'est-à-dire des iodures d'alkyles du type $R-I$.

mique), recherches coïncidant avec l'essor du concept d'atomicité, des travaux de COUPER²⁵⁵ et suivant de deux ans ceux de BERTHELOT sur les polyalcools (voir la page 170)²⁵⁶. Des corps d'intérêt biologique et pharmaceutiques sont aussi étudiés avec par exemple l'acide lactique ou la synthèse de la *névrine* en 1867²⁵⁷. L'existence de l'hydrate d'amylène, isomère de l'alcool amylique²⁵⁸, est établie en 1862, ce qui permet de développer les notions de classes d'alcools, primaire, secondaire et tertiaire. Des composés analogues, les chlorhydrate, bromhydrate et iodhydrate d'amylène sont synthétisés et montrent des phénomènes de *densités anormales*, avec une division par deux de la densité à haute température²⁵⁹. Ces corps, ainsi qu'un autre, l'hydrate de chloral, présentant des propriétés sédatives et anesthésiques, seront au cœur de controverses avec le laboratoire de l'ENS* sur les densités anormales²⁶⁰. Signalons enfin des travaux sur la papaine, un « ferment » selon la terminologie de cet époque²⁶¹. Les recherches de WURTZ sont donc en prise avec la pharmacie et la médecine et concernent moins la mécanique chimique que celles de BERTHELOT. Cependant la préoccupation pour celle-ci apparaît de deux manières : 1) la question des mécanismes 2) le problème de la décomposition des molécules à haute température, en relation avec la dissociation. Ces questions sont liées à la voie sèche.

V.2.2 Voie sèche et controverses sur le concept de dissociation

V.2.2.1 Synthèses organiques en voie sèche

Pour cerner les techniques de voie sèche disponibles à ce laboratoire, il faut, comme dans le cas de BERTHELOT examiner d'abord le cas de la synthèse. Dans une publication de WURTZ de 1857 portant sur les « bromures d'hydrogène carbonés », un procédé de voie sèche consiste à faire passer de la vapeur d'alcool amylique dans un tube en porcelaine chauffé sur une grille à analyse « à une température intermédiaire entre le rouge sombre et le rouge vif »²⁶². Il en résulte la production de propylène mis en contact avec du brome dans des ballons. Le bromure de propylène réagit ensuite sur du brome dans un appareil destiné à mettre en contact les vapeurs (voir la figure V.12)²⁶³. Dans cet article, WURTZ cite un procédé de préparation du bromure de propylène de Lucien DUSART, qui serait un chimiste-pharmacien²⁶⁴.

Tout comme chez BERTHELOT, la voie sèche est donc un moyen assez répandu pour les synthèses organiques au laboratoire de WURTZ. Charles FRIEDEL, collaborateur du laboratoire entre 1854 et 1866²⁶⁵, doit une grande partie de son apprentissage à son passage au laboratoire (voir la page 201) et utilisera souvent les techniques qu'il y a apprises par la suite. Il évoque par exemple en 1870 une synthèse de l'oxyde d'amyle²⁶⁶ en chauffant à 200°C de l'alcool

255. FRIEDEL 1885, p. 43-45.

256. Voir : [JUNGFLEISCH 1913, p. 51].

257. Corps mis en évidence dans des travaux de physiologie de LIEBREICH [FRIEDEL 1885, p. 49].

258. 2-méthyl-2 butanol et pentan-1-ol.

259. FRIEDEL 1885, p. 50.

260. [ibid., p. 53-54]. Deux types de controverses vont avoir lieu. Au début des années 1860, l'une d'elle porte le bromhydrate d'amylène après d'autres controverses sur le chlorhydrate d'ammoniac. Elle est analysée en page 205. Une autre, plus tardive concerne l'hydrate de chloral (voir la page 369).

261. Enzyme à notre époque [ibid., p. 58].

262. WURTZ 1857, p. 86.

263. [ibid., p. 89]. Le brome est contenu dans le ballon A et vaporisé. Il vient en contact des vapeurs de propylène dans le ballon B. L'excès de vapeurs de brome est recondensé dans le ballon C.

264. [ibid., p. 85]. Le procédé en question est décrit dans : [DUSART 1855].

265. [PIGEARD 2007, p. 368]. Quelques détails biographiques sur FRIEDEL sont donnés en page 311.

266. Nom actuel : pentoxypentane ou oxyde de dipentyle C₁₀H₂₂O.

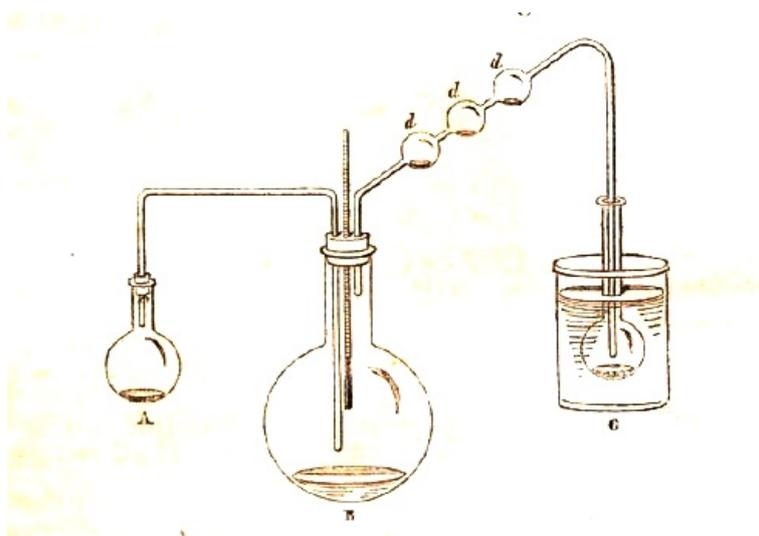


FIGURE V.12 – Appareil de réaction entre le bromure de propylène et le brome [WURTZ 1857, p. 89]

amylique avec de l'iodure d'amyle²⁶⁷. Dans une autre publication de 1869, « Sur la théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique »²⁶⁸, il s'intéresse à un moyen de produire des « éthers composés »²⁶⁹, en mettant de l'acide chlorhydrique gazeux au contact d'un alcool et d'un acide organique. Dans cette étude, il se réfère à WILLIAMSON, REYNOSO, BERTHELOT, PÉAN DE SAINT-GILLES et James Mason CRAFTS (1839–1917) avec qui il a travaillé chez WURTZ et déjà publié en 1863²⁷⁰, soit, un ensemble de chimistes liés à la pharmaco-chimie ou au laboratoire de WURTZ. De plus, il utilise la technique de vases clos pour vérifier une hypothèse, à savoir la non possibilité de réaction entre chlorure d'éthyle et acide acétique²⁷¹. Il a recours également à un montage en voie sèche pour montrer l'existence du « chlorure de benzoyle »²⁷². Une technicité de voie sèche proche de celle du laboratoire de BERTHELOT s'apprend donc au laboratoire de WURTZ. Celle-ci permettra à FRIEDEL d'aborder directement des questions de mécanique chimique dans les années 1870 mais sous un angle différent de celui initié par DEVILLE (voir la page 313).

V.2.2.2 Des densités anormales à la mécanique chimique en voie sèche (1860)

WURTZ est également poussé à se tourner vers des expériences de mécanique chimique par voie sèche à la suite des travaux de DEVILLE. À partir de 1859, DEVILLE s'en prend régulièrement aux atomistes qui cherchent à démontrer la séparation des molécules de certaines vapeurs par le concept de dissociation. Ce point a déjà été évoqué avec la conclusion que pour DEVILLE, les valeurs de densités considérées comme surprenantes pourraient s'expliquer par le coefficient de dilatation des vapeurs²⁷³. En 1859 par exemple, dans la publication « Sur les

267. FRIEDEL 1870.

268. FRIEDEL 1869.

269. Dans la terminologie actuelle : des esters.

270. FRIEDEL 1869, p. 1557-1558.

271. DUSART 1855, p. 1558.

272. Issu de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide benzoïque en présence d'un fort deshydratant, l'acide phosphorique anhydre [FRIEDEL 1869, p. 1559].

273. Voir les pages 73 et 96.

phénomènes de dissociation » des *Archives des sciences physiques et naturelles de la bibliothèque universelle de Genève*, il pense que « la densité de vapeur si faible que l'expérience doit faire attribuer au sel ammoniac et au perchlorure de phosphore ne provient pas nécessairement d'une dissociation de ces corps, comme le pensent M. CANNIZZARO et M. KOPP »²⁷⁴. En 1863 encore, dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs », il n'apprécie pas que « MM. CANNIZZARO et H. KOPP [soient] les premiers qui se soient appuyés sur [ses] expériences de dissociation pour essayer de démontrer que les vapeurs même les plus complexes ne pouvaient jamais représenter huit volumes pour un équivalent », rajoutant que « ce raisonnement [concernant la loi d'AVOGADRO] devient dangereux quand il sert seulement à appuyer des idées conjecturales sur la constitution atomique des combinaisons chimiques »²⁷⁵. Cette section se propose de montrer qu'il faut comprendre ces premières controverses sur les densités essentiellement comme un désaccord sur le sens du concept de dissociation. Dans le contexte du congrès de Karlsruhe de 1860, premier congrès international de chimie destiné à harmoniser la terminologie et les symboles, ces questions deviennent cruciales et DEVILLE décide en fait de répondre aux atomistes qui selon lui confondent la décomposition et la dissociation telle qu'il l'a définie²⁷⁶. Cette différence de signification du concept indique que l'idée d'un état dissocié proposée par DEVILLE n'est pas bien comprise chez les pharmaco-chimistes car ils se représentent l'équilibre chimique autrement. Entrer dans ce débat permettra donc de mieux appréhender l'évolution ultérieure de la mécanique chimique.

Défenseurs de la réforme des masses atomiques, Stanislas CANNIZZARO (1826–1910), Hermann KOPP (1817–189) et Friedrich August KEKULÉ ont l'idée d'interpréter des anomalies dans les mesures de densités de vapeurs par la dissociation²⁷⁷ car il n'est pas possible pour eux que l'équivalent de certains corps représente 44,4 litres²⁷⁸. Ces derniers ne peuvent qu'être décomposés en molécules plus petites sous l'effet de la température, ce qui diminue leur densité si on admet la loi d'AVOGADRO*. Dans une leçon donnée devant la SCP*, WURTZ récapitule ces travaux en en donnant les références. Les principaux exemples considérés sont le chlorhydrate d'ammoniac²⁷⁹ et le perchlorure de phosphore, étudié par CAHOUS (voir la page 73)²⁸⁰. Notons que les partisans de la réforme des poids atomiques appellent « 2 volumes » la quantité 22,2 litres alors que DEVILLE parle de « 4 volumes », ce qui ne simplifie pas la compréhension historique des débats. Les opposants à cette réforme, comme DEVILLE ou DUMAS, refusent d'envisager la molécule d'un corps composé comme un assemblage mécanique d'atomes (voir

274. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1859, p. 270.

275. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a, p. 733.

276. TROOST et GRANDEAU se sont rendus à Karlsruhe en septembre 1860 comme l'indique un courrier envoyé à DEVILLE qui n'évoque pas cependant les débats sur la réforme des poids atomiques [*Fonds Sainte-Claire Deville* p. d., Lettre du 18 septembre, II, 140]. En France, WURTZ est le chimiste le plus impliqué dans la préparation de ce congrès, contacté en 1859 par KEKULÉ, à l'initiative de l'évènement [ROCKE 1984, p. 292], si bien qu'il sera l'un des plus mobilisée en France contre le refus de plusieurs de ses collègues chimistes, comme DUMAS, DEVILLE ou BERTHELOT d'adopter les notations atomiques. La célébrité et le poids institutionnel de ces professeurs ne doit pas masquer le fait que, selon Alan ROCKE, le nombre de chimistes français favorables à la notation atomique était malgré tout élevé [*ibid.*, p. 322]. Une gradation de positions par rapport à l'atomisme existait, d'autant plus que ce terme fait référence soit à la théorie microscopique de la matière, soit à l'atomisme chimique, c'est-à-dire deux questions qui ne se recouvrent pas complètement.

277. J'en ai donné des exemples en page 96.

278. DEVILLE dénomme ces 44,4 litres « 8 volumes » alors que les atomistes disent « 4 volumes ».

279. Actuellement plutôt dénommé, chlorure d'ammonium, NH_4Cl .

280. WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 74-75.

la page 99) et ne considèrent pas la loi d'AVOGADRO * comme incontournable. Il ne s'agit pas pour eux de nier la structure particulière de la matière mais de déterminer la nature précise de ce que DUMAS a appelé pendant un temps les *atomes chimiques* et leur devenir quand ils se rassemblent²⁸¹. Par ailleurs, dans le cadre de la chimie minérale, les questions de chimie structurale ont beaucoup moins de poids qu'en chimie organique si bien qu'un chimiste comme DEVILLE peut facilement se déclarer éloigné des considérations de l'atomisme.

Quel est le sens expérimental d'une densité anormale ? Pour comprendre comment s'articulent « équivalent », « volume » et « densité » dans les raisonnements de cette époque, il faut examiner une expérience de mesure de densité. La publication de 1857 de DEVILLE et TROOST sur les densités de vapeur de matières minérales fournit un exemple, celui du chlorure d'aluminium²⁸². La méthode quant à elle est bien expliquée dans l'une des premières leçons de DEVILLE devant la SCP* en 1860, « Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes »²⁸³. Il s'agit de déterminer quel est le « nombre de volumes » correspondant à la masse de l'équivalent d'un corps simple ou alors à la masse de la formule d'un corps composé. Pour des chimistes non atomistes comme DUMAS ou DEVILLE, une « formule » s'entend comme une association d'un certain nombre d'équivalents de corps simples, par exemple, le chlorure d'aluminium a pour formule Al^2Cl^3 avec 13,75 pour l'équivalent de l'aluminium et 35,50 pour l'équivalent du chlore. La masse d'un corps simple engagé dans celle d'un corps composé correspond à l'équivalent multiplié par la masse de référence, ici celle de l'hydrogène, soit un gramme. La formule signifie donc que 134 grammes de chlorure d'aluminium sont obtenus avec 27,5 grammes d'aluminium et 106,5 grammes de chlore²⁸⁴. Mais il n'est pas question pour les chimistes équivalentistes d'envisager cette formule comme un assemblage mécanique d'atomes simples comme l'a proposé John DALTON (1766–1844)²⁸⁵. La mesure d'une densité a pour but d'établir si la formule adoptée correspond à 5,55 litres pour un corps pris à l'état gazeux (« 1 volume » pour DEVILLE), 11,1 litres, 22,2 litres ou 44,4 litres. La référence est l'hydrogène pour lequel l'équivalent est 1 et le nombre de volumes, 2 (pour DEVILLE), c'est-à-dire qu'un gramme d'hydrogène occupe 11,1 litres. Dans le cas de l'exemple du chlorure d'aluminium, la densité mesurée à haute température est de 9,35. Une règle de calcul permet ensuite d'en conclure que la formule du chlorure d'aluminium représente « deux volumes »²⁸⁶.

281. A. ROCKE indique qu'il ne faut pas penser que dans le débat français, tout partisan des équivalents rejette toute forme de théorie atomique [ROCKE 1984, p. 323]. La distinction entre *atome chimique** et *atome physique** faite par DUMAS par exemple à cette époque est une nuance importante dont il faut tenir compte pour nuancer l'ensemble des positions par rapport à l'atomisme à cette époque. Alan ROCKE montre qu'au moment du congrès de Karlsruhe, CANNIZARO considérait comme important de distinguer les deux termes [*ibid.*, p. 294].

282. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1857.

283. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860 (ed. 1861), p. 221-225.

284. Exemple emprunté à : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1860, p. 277].

285. Dans le système actuel, la molécule de chlorure d'aluminium a pour formule $AlCl_3$, la masse molaire de l'aluminium est de 27 g/mol et celle du chlore et de 35,5 g/mol.

286. La règle est expliquée dans la leçon de 1860 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860 (ed. 1861), p. 221-225]. Elle s'appuie sur la loi de GAY-LUSSAC énonçant que les « densités des corps gazeux sont proportionnelles à leur poids atomiques ». La densité est égale au produit de la masse équivalente du corps par la densité de l'hydrogène si le nombre de volumes est de 2. Si le nombre de volumes n'est que de 1 la densité est égale à deux fois ce produit et si le nombre de volumes est de 4, la densité est la moitié de ce produit. Le produit de l'équivalent du chlorure d'aluminium (134 grammes) par la densité de l'hydrogène donne sensiblement 9,35. Le nombre de volumes est donc de 2 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1857, p. 823]. Cela correspond à 11,1 litres. Actuellement on sait que le chlorure d'aluminium forme un dimère à l'état liquide qui peut se vaporiser, d'où cette valeur de volume.

Ce « nombre de volumes » est une donnée de référence permettant de calculer le volume libéré dans une réaction chimique (rapporté à 0°C et une atmosphère)²⁸⁷. C'est dans ce type de mesure que DUMAS a constaté des problèmes dans les équivalents choisis pour le phosphore, l'arsenic, le mercure et le soufre en 1832²⁸⁸. Pour les atomistes, le respect de la *loi d'AVOGADRO* * ne permet de n'accepter que des volumes de 11,1 ou 22,2 litres pour l'équivalent d'un corps, d'où le terme « densité anormale » quand l'équivalent correspond aux volumes de 5,55 ou 44,4 litres. Pour DEVILLE en revanche, il n'est pas impossible que l'équivalent d'un corps composé corresponde à ces valeurs²⁸⁹.

V.2.2.3 Circulation d'appareils de voie sèche, controverses et modification de sens du concept de dissociation

Des appareils proposés par DEVILLE pour contredire les atomistes Plusieurs chimistes, notamment Leopold von PEBAL²⁹⁰, James Alfred WANKLYN (1834–1906) ou ROBINSON cherchent à prouver la dissociation complète de vapeurs présentant un volume de 44,4 litres par diffusion de leurs constituants, car seul un moyen *physique* peut manifester une séparation des molécules²⁹¹. Pour eux « dissociation » signifie séparation définitive d'un corps en molécules plus petites. Par exemple, PEBAL fait diffuser la vapeur de chlorhydrate d'ammoniac dans de l'hydrogène traversant une cloison perméable formée d'un tampon d'amiante pour prouver que le chlorhydrate d'ammoniac est décomposé en ammoniac et acide chlorhydrique. WANKLYN et ROBINSON utilisent quant à eux la diffusion d'autres espèces chimiques dans l'air à travers un tube effilé²⁹². Comme les vitesses de diffusion dépendent de l'espèce chimique en vertu de la *loi de GRAHAM* *, les quantités d'ammoniac et d'acide chlorhydrique recueillies sur une longue durée doivent être différentes, ce qu'ils constatent effectivement. DEVILLE et TROOST contestent cette interprétation en affirmant que l'expérience prouve seulement qu'il existe un peu d'ammoniac et d'acide chlorhydrique séparés à un instant donné. C'est pourquoi, en réponse à ces expériences, DEVILLE conçoit, au moment où il travaille à l'établissement de preuves pour la dissociation en 1863 (voir la section IV.3) un appareil inspiré des techniques d'étude de la dissociation en tubes ouverts, destiné à montrer qu'on ne peut pas mettre en évidence la séparation du chlorhydrate d'ammoniac en ammoniac et acide chlorhydrique à la température à laquelle est mesurée sa densité. L'appareil est représenté en figure V.13²⁹³.

Le petit tube en porcelaine bouché à une extrémité contient du sel ammoniac (chlorhydrate d'ammoniac) et le second est traversé par un courant d'ammoniac. La raison de la position in-

287. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1860 (ed. 1861), p. 223.

288. [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 160]. Le problème sera dénoué par la suite en comprenant que les molécules sont polyatomiques.

289. Voir, dans les *Leçons sur la dissociation*, [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. sqq. 360].

290. PEBAL est un chimiste autrichien qui a travaillé à Heidelberg avec BUNSEN et Gustav Robert KIRCHHOFF (1824–1887) puis a exercé à Lemberg puis Graz [En ligne : SCHOLZ 2011, consulté en février 2015].

291. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a, p. 731] et [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863a, p. 895-898]. Ces deux articles sont repris avec des conclusions reformulées dans les *Leçons sur la dissociation* à partir de la page 361. Ces expériences sont également récapitulées dans la leçon de WURTZ devant la SCP* en 1863, « Sur quelques points de philosophie chimique » [WURTZ 1863 (ed. 1864)].

292. Acide sulfurique hydraté et perchlorure de phosphore [*ibid.*, p. 76].

293. Le schéma est reconstitué d'après le descriptif de la publication « De la densité des vapeurs à des températures très élevées » [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863a, p. 896] et un croquis du cahier de laboratoire (ph 200). Une autre page de ce cahier montre des mesures de densité du chlorhydrate d'ammoniac [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier n°8, Manuscrit 14, 1861-1862, feuillet 152].

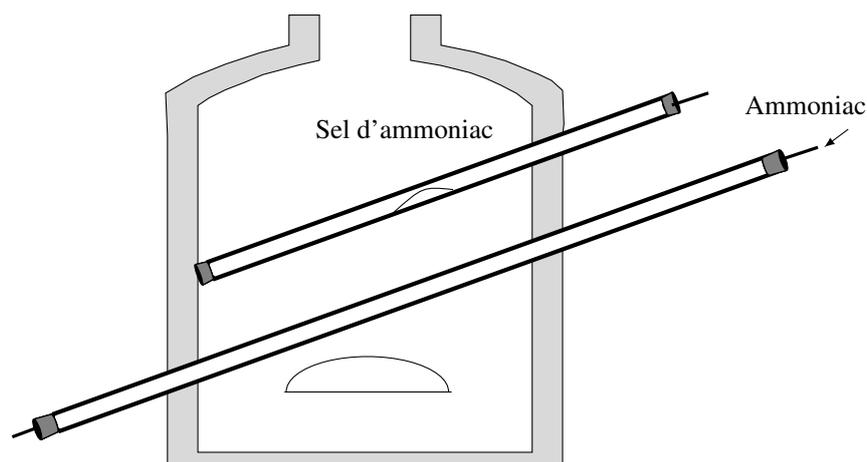


FIGURE V.13 – Appareil pour étudier la dissociation de l'ammoniac et du chlorhydrate d'ammoniac (reconstitué d'après : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863a, p. 896])

clinée des tubes n'est pas identifiée. À une température inférieure à 1100 °C, aucune trace de décomposition du sel n'est relevée alors que le gaz sortant du tube ouvert contient des quantités significatives d'azote et d'hydrogène, indiquant la dissociation de l'ammoniac en ces éléments. Si la température est augmentée, le tube contenant le sel dégage de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène et de l'azote en quantités importantes tandis que l'ammoniac est encore plus dissocié²⁹⁴. Une comparaison est donc faite entre l'état de dissociation de l'ammoniac et du sel d'ammoniac à des températures très élevées.

La conclusion de DEVILLE et TROOST est qu'entre 350 et 1100 °C, le chlorhydrate n'est pas notablement dissocié en ammoniac et acide chlorhydrique car, dans ce cas, l'ammoniac serait lui aussi dissocié en hydrogène et azote. De leur point de vue, l'usage fait par les atomistes du terme de dissociation n'est pas convenable car il sous-entend une décomposition en corps composés plus petits et non pas une séparation progressive en corps simples (ou « éléments »). Ainsi les conclusions plus approfondies données dans les leçons de 1864 indiquent que la dissociation qui a lieu à 1000°C n'est pas suffisante pour affecter de manière notable la valeur de la densité²⁹⁵. Quant aux appareils de diffusion, DEVILLE pense dans sa publication de 1863 que les expériences sont biaisées en raison d'une « véritable force [de diffusion] qui provoque la séparation des éléments »²⁹⁶, argument surprenant car il pourrait aussi être appliqué à ses propres expériences avec un tube poreux. Dans les leçons de 1864, il approfondit en indiquant que la diffusion « ne peut rien prouver, quant à la quantité de matière décomposée dans un mélange »²⁹⁷. C'est la durée de l'expérience qui va amener à une séparation complète car les produits décomposés sont continûment retirés du mélange.

Un autre moyen de trancher ce désaccord est de montrer que le mélange de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniac dégage de la chaleur, signe d'une combinaison, afin de prouver que les deux corps ne sont pas totalement séparés dans la vapeur de chlorhydrate d'ammoniac. Il s'agit ici de l'appareil dont s'est inspiré BERTHELOT dans des travaux sur l'acide formique (voir la page 198). Dans une première version décrite dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1863, un courant d'ammoniac et un autre d'acide chlorhydrique arrivent dans une enceinte

294. Pour connaître les valeurs publiées, voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et TROOST 1863a, p. 896].

295. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 365.

296. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a, p. 732.

297. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864 (ed.1866), p. 366.

chauffée par un bain de mercure à 350°C de température contrôlée par un [thermomètre à air*](#). Une augmentation de plus de 40°C est mesurée, ce qui prouve selon DEVILLE qu'il y a combinaison et donc, que la vapeur de chlorhydrate d'ammoniac n'est pas totalement dissociée à cette température²⁹⁸. Comme il lui est reproché de ne pas faire cette expérience en amenant les gaz à la température du bain, il la reprend avec un autre dispositif proche de celui de BERTHELOT à propos de l'acide formique, également construit par ALVERGNIAT et qu'il présente, comme BERTHELOT, dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1864 (voir la page 198)²⁹⁹. Il constate également une élévation de température et maintient les conclusions précédentes.

L'échange des idées et la modification de sens du concept de dissociation Dans sa Leçon devant la Société chimique de 1863, « Sur quelques points de philosophie chimique », WURTZ n'est pas en opposition frontale avec DEVILLE et attribue beaucoup de mérites au concept de dissociation. Il commence par remarquer qu'il n'est pas simple de prouver que les molécules de vapeur se « dédoublent » et reconnaît l'intérêt d'un concept de dissociation tel que l'a exprimé DEVILLE, désignant une décomposition partielle éprouvée par les corps avant leur température de « décomposition en masse »³⁰⁰. Il ne réfute pas les expériences de DEVILLE et indique qu'elles « ont tout remis en question », notamment les résultats des expériences de diffusion de PEBAL, WANKLYN et ROBINSON³⁰¹. Il propose alors une solution qui apparaît comme un compromis en ayant recours à l'idée que certaines combinaisons comme le chlorhydrate d'ammoniac ne seraient pas de véritables combinaisons chimiques mais le résultat d'une attraction entre molécule d'ammoniac et molécule d'acide chlorhydrique, moins forte que celle entre les atomes, dégageant de la chaleur, et qui donnerait à l'ensemble une stabilité³⁰². Un chimiste autrichien, Adolf LIEBEN (1836–1914), écrit en 1865 un article dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* dans lequel il rappelle cette controverse, puis opte pour une interprétation dans laquelle la décomposition est partielle en invoquant un *équilibre* au sens d'une réaction qui s'oppose à une autre comme dans le cas des *éthers*³⁰³. Il y a alors deux possibilités d'explication : ou bien « la molécule gazeuse du chlorhydrate d'ammoniac occupe réellement 4 volumes » (8, dans la terminologie de DEVILLE), ou bien la molécule représente 2 volumes mais se décompose en quantité tellement importante que le reste de molécules non décomposées « n'influe pas sensiblement sur le résultat de la détermination de la densité ». Dans ce cas, la faible proportion qui se combine dans les expériences de DEVILLE suffit à provoquer une élévation de température³⁰⁴. Une courte réponse de DEVILLE fait suite à cette publication. Il s'y montre courtois et indique que « toutes les hypothèses, toutes les conjectures de M. LIEBEN [...] semblent fort rationnelles [et qu'il] désire sincèrement qu'elles deviennent des vérités dé-

298. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1863a, p. 733.

299. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1864a, p. 1058]. L'appareil utilisé par DEVILLE comporte aussi des serpents immergés dans le bain et destinés à préchauffer les gaz arrivant dans l'enceinte réactive mais pas de deuxième ballon enveloppant cette enceinte, contrairement à l'appareil de BERTHELOT [*ibid.*, p. 1058].

300. WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 75.

301. *Ibid.*, p. 77.

302. [*ibid.*, p. 80]. Par conséquent, la vapeur de ce type de molécule est facilement dissociable à température légèrement supérieure à celle de l'ébullition. L'analogie correspondant à cette idée est celle des dissolutions, comme par exemple l'ajout d'eau dans de l'acide sulfurique déjà dilué, manifestant des dégagements de chaleur, signe « d'attraction entre les molécules différente de l'affinité » [*ibid.*, p. 79]. Dans les années 1870, FRIEDEL nommera cette idée « combinaison moléculaire » (voir la page 313).

303. LIEBEN 1865, p. 91-92.

304. *Ibid.*, p. 93-94.

montrées ». Puis il annonce de futurs résultats à venir sur le carbonate de chaux par DEBRAY³⁰⁵. À cette date, les débats sur les densités anormales ne sont donc pas très exacerbés contrairement à ce qu'ils vont devenir à la fin des années 1870 (voir la page 369).

En 1865, WURTZ publie les résultats de mesures de densité du bromhydrate d'amylène*³⁰⁶ qui est divisée par deux quand on passe de 153°C à 360°C et en conclut que le corps se décompose progressivement en « gaz bromhydrique et en amylène » selon le « phénomène de décomposition naissante que H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE a si bien observé »³⁰⁷. Il compare ce résultat à d'autres corps organiques³⁰⁸ et au cas du perchlorure de phosphore de CAHOURS³⁰⁹. Il estime également qu'à 314°C, il reste encore 13,8% du corps non dissocié et indique que dans une hypothèse similaire l'expérience de combinaison de l'acide chlorhydrique et de l'ammoniac par DEVILLE, supposée partielle, libérerait un peu de chaleur. Contrairement à DEVILLE en revanche, il ne se réfère pas uniquement à un état strictement défini par la température mais utilise dans son argumentation la « vitesse de décomposition » en observant qu'elle est forte quand il y a beaucoup de corps en décomposition et que la tendance à se décomposer est plus faible pour « cette vapeur délayée dans les produits de sa propre décomposition »³¹⁰. C'est un indice du recours à un autre type de concept que chez DEVILLE, celui de vitesse de réaction.

En 1866, DEVILLE publie dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* une étude destinée à reprendre la question du perchlorure de phosphore de CAHOURS. Mais contrairement à WURTZ, l'interprétation ne tombe pas sous le sens pour lui. Il commence par attribuer la diminution de densité entre 182 et 300° à deux hypothèses possibles : un coefficient de dilatation décroissant avec la température ou bien une décomposition partielle en deux molécules, dont le dichlore, en citant les travaux de WURTZ sur le bromhydrate d'amylène. Pour « vider la question », il imagine une disposition avec deux tubes en verre transparents placés dans un bain d'huile. Le système permet d'évacuer une partie des gaz se dilatant et surtout, d'observer l'évolution de la couleur du mélange. L'un contient de l'air et du chlore et l'autre, du perchlorure de phosphore. L'idée est d'augmenter graduellement la température. Si l'on voit apparaître la couleur du chlore dans le tube de perchlorure, initialement incolore, c'est qu'une dissociation se produit effectivement car du chlore est apparu. Le résultat de l'expérience est positif. DEVILLE en conclut donc que la diminution de densité du perchlorure avec la température est liée à la dissociation, mais il précise que dans chaque cas ce type de vérification devrait être fait³¹¹. Il donne alors raison à WURTZ pour le bromhydrate d'amylène tout en citant un autre exemple dans lequel de la vapeur d'iode de mercure donne à haute température une couleur violette, caractéristique de l'iode, preuve visuelle d'un début de dissociation³¹². Tous ces échanges expliquent qu'on trouve au laboratoire de WURTZ une thématique expérimentale sur les dissociations en voie sèche. Un dernier exemple l'illustre puisqu'il semble répondre aux expériences de DEVILLE sur les vapeurs colorées expliquées ci-avant. En 1868, le préparateur de

305. *Ibid.*, p. 97.

306. L'amylène désigne un isomère du pentène en nomenclature actuelle (le 2-méthylbut-2-ène). Le bromhydrate d'amylène correspond à l'addition d'une molécule HBr sur l'amylène, soit une molécule de formule brute $C_5H_{11}Br$.

307. WURTZ 1865, p. 729-730.

308. Iodhydrate d'amylène et bromhydrate de caprylène [*ibid.*, p. 731].

309. Charles FRIEDEL signale ces expériences dans une notice biographique sur WURTZ [FRIEDEL 1885, p. 55-56].

310. WURTZ 1865, p. 730.

311. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1866, p. 1159.

312. *Ibid.*, p. 1159-1160.

WURTZ, Georges SALET³¹³, publie une étude sur le peroxyde d'azote, Az^2O^4 , incolore, qui selon WURTZ se dissocie en deux molécules AzO^2 , présentant une coloration³¹⁴. Il conçoit un appareil à tubes, l'un de longueur variable et contenant le gaz coloré et l'autre de longueur fixe, contenant le gaz en phase de dissociation à des températures variables. En écrivant une relation entre la longueur qu'aurait la colonne variable pour présenter la même couleur que l'autre colonne, il peut en déduire la proportion du corps dissocié en fonction de la température.

Il y a donc finalement un accord. Les idées convergent sur le fait que des corps peuvent se décomposer partiellement dans un certain domaine de température, ce qui est donc une définition différente de la dissociation initiale pensée par DEVILLE, à savoir un état de coexistence entre molécules composées et **molécules élémentaires***. La confrontation des travaux a donc modifié la définition du concept et son analyse montre chez les pharmaco-chimistes une approche de mécanique chimique recherchant des mécanismes de séparation des molécules composées en molécules plus petites. Pour DEVILLE, il n'y a aucune raison de penser au début de ces débats que tous les cas de diminution de densité sont dûs à la dissociation puis la controverse s'atténue dans la mesure où une position intermédiaire se dégage petit à petit. DEVILLE reconnaît que certains cas de diminution de densité correspondent à une séparation des corps composés en corps composés plus petits, que l'on peut finalement aussi appeler dissociation, et les atomistes reconnaissent la pertinence du concept et l'intérêt de comprendre que pour certains corps, il n'y a pas de décomposition brutale mais une séparation progressive, fonction de la température. Les appareils jouent, dans cette phase d'adaptation mutuelle des idées, un rôle important en favorisant les discussions sur des cas précis et en apportant une réponse matérielle.

Trois conclusions complémentaires ressortent du cas du laboratoire de WURTZ. D'une part, ces quelques travaux de mécanique par voie sèche s'appuient à la fois sur un savoir-faire lié à la synthèse organique et sur des emprunts aux techniques de l'ENS*, ce qui est similaire à la conclusion concernant le laboratoire de BERTHELOT. D'autre part, pour aborder des questions de mécanique chimique, les chimistes pratiquant la pharmaco-chimie et la chimie organique utilisent des concepts différents de ceux de la minéro-métallurgie de haute température : l'équilibre en tant que réaction limitée par son inverse, le mécanisme et la vitesse de réaction notamment. Il en résulte alors troisièmement que pour eux la *dissociation* n'est pas définie comme le fait DEVILLE et prend le sens d'une séparation en molécules plus petites au lieu d'un état de coexistence entre un corps composé et ses éléments. Sur la base de ces exemples, il faut maintenant chercher à comprendre d'où vient ce cadre conceptuel différent.

V.3 La généralisation de concepts venant de la voie humide pour énoncer les faits

L'objectif de cette section est d'examiner la manière dont le cadre conceptuel mis en évidence dans la section précédente est manié en relation avec les appareils. Il s'appuie sur un ensemble de concepts tels que *l'équilibre en tant que réaction limitée par son inverse*, *la marche de réaction*, *le mécanisme*, *la vitesse de réaction*, *l'état isomérique* et *le critère de réactivité*. Un caractère plus hypothético-déductif et formel va apparaître dans la manière d'énoncer les faits

313. Resté préparateur chez WURTZ de 1863 à 1884 [PIGEARD 2007, p. 375].

314. SALET 1868.

et va être interprété comme la généralisation de connaissances plus anciennes déjà présentes en chimie des sels.

V.3.1 Équilibre en tant que réaction limitée par son inverse et marche de réaction

V.3.1.1 Les équilibres pyrogénés de BERTHELOT

Le type de raisonnement tenu par BERTHELOT sur les équilibres pyrogénés peut être illustré par un exemple emprunté à un mémoire de 1866, « Action de l'hydrogène libre sur les carbures d'hydrogène »³¹⁵. Dans ces études ayant recours à une cloche courbe (voir la page 194), BERTHELOT examine le cas de l'action de l'hydrogène sur l'éthylène*. Une procédure d'analyse chimique permet d'établir que la réaction suivante, reproduite avec ses notations, a lieu à haute température³¹⁶ :



Le corps produit ici est appelé par BERTHELOT « hydrure d'éthylène ». C'est de l'éthane en nomenclature moderne. Dans le système des équivalents, il est écrit par BERTHELOT avec une formule contenant quatre fois le carbone, alors que nous n'en comptons désormais plus que deux. Dans ces travaux, les formules utilisées dans ces équations sont du type *unitaire*, représentant une molécule comme un bloc et non plus comme l'association d'un radical électropositif avec un radical électronégatif, représentations appelée *formules rationnelles** depuis les théories dualistes du début du siècle³¹⁷. Dans toutes les publications de BERTHELOT concernant les carbures d'hydrogène, l'usage des formules unitaires est majoritaire. On trouve parfois quelques formules rationnelles³¹⁸ et l'usage d'*équations génératrices*³¹⁹, mais de manière ponctuelle. En complément de ces formules, des équations de réactions sont écrites en grand nombre. C'est d'ailleurs beaucoup plus fréquent en chimie organique qu'en minéro-métallurgie³²⁰. L'écriture de la réaction avec les formules unitaires permet à BERTHELOT de travailler sur les variations de volumes obtenues en cloches courbes pour tirer des conclusions sur la réaction. Par exemple, dans cette expérience, les deux gaz se combinent à volumes égaux et donnent un produit dont le volume « est égal à la moitié de celui des gaz combinés ». BERTHELOT indique également que des traces de produits secondaires apparaissent, ce qui est typique de la chimie organique. Puis, par une série d'analyses assez longues, il démontre qu'à la « température de ramollissement du verre, [...] 51 centièmes d'éthylène [ont] disparu »³²¹. Il établit donc que l'aspect remarquable de cette réaction est son « caractère incomplet », une moitié des réactifs seulement entrant en réaction³²², et formule ainsi la perspective scientifique de cette observation :

315. BERTHELOT 1866a.

316. *Ibid.*, p. 431-434.

317. Voir [KLEIN 2003, p. 149-188] et, sur les formules rationnelles : [ANTZOULATOS 2016, p. 229].

318. Par exemple : $\text{C}^4\text{H}^2(\text{C}^{12}\text{H}^6)$ pour le *styrolène* [BERTHELOT 1867a, p. sqq. 59].

319. Sur la même page, on trouve l'équation génératrice : $\text{C}^{20}\text{H}^8 = 5 \text{C}^4\text{H}^2 - \text{H}^2$, pour exprimer que la *naphtaline* résulte de la réunion de 5 molécules d'acétylène avec perte d'hydrogène [*ibid.*, p. 59].

320. J'ai constaté ce peu d'utilisation de formules dans les travaux de DEVILLE en page 102.

321. BERTHELOT 1866a, p. 431-432.

322. Après avoir signalé des travaux de BUNSEN sur la combustion (voir la page 361) [*ibid.*, p. 434].

Il y a lieu d'examiner si la réaction de l'hydrogène sur l'éthylène peut jamais devenir complète ; ou bien si elle est limitée par quelque condition nécessaire de statique chimique. En effet, on peut supposer que la totalité de l'hydrogène et de l'éthylène mis en présence ne se sont pas combinés, parce que l'hydrure d'éthylène pur se décompose partiellement, et jusqu'à une certaine limite, à la température des expériences.

BERTHELOT formule donc une hypothèse, qu'il se propose ensuite « d'examiner » en chauffant de l'« hydrure d'éthylène » dans une cloche courbe. Une augmentation sensible du volume étant constatée, il en déduit que la molécule se décompose et qu'il y a « deux transformations réciproques, opérées toutes deux vers le rouge naissant et telles, que chacune peut se développer de préférence à l'autre, suivant les proportions relatives des trois gaz mis en présence ». Il conclut alors à une « limite d'équilibre », phénomène « tout à fait comparable à ceux de la dissociation », terme qu'il utilise en citant DEVILLE et en rappelant la dissociation de l'eau³²³. La constatation de réactions limitées à une température donnée est donc influencée par les travaux sur la dissociation mais BERTHELOT n'en donne pas la même explication. Il raisonne en termes de deux réactions opposées susceptibles de se produire à la même température. DEVILLE, quant à lui, considère un état particulier entre un corps composé et ses corps constituants (voir la section III.2.2).

Le mémoire de 1869, « Nouvelles recherches de thermo-chimie »³²⁴ comporte un cas de figure complémentaire de l'exemple précédent concernant la formation de l'acide cyanhydrique par réaction de l'acétylène* et de l'azote sous l'influence d'une étincelle dans un **audiomètre électrique***. Avec les notation de BERTHELOT, la réaction s'écrit :



Le mélange contient en plus de l'hydrogène qui évite la décomposition de l'acétylène en charbon et hydrogène. La réaction atteint une limite qui peut être repoussée si l'on ajoute de la potasse, consommant l'acide cyanhydrique formé. Un excès d'acétylène modifie également la limite. Il se produit donc, selon BERTHELOT un équilibre analogue à « ceux [...] signalés dans les réactions étherées et la formation des carbures pyrogénés »³²⁵, idée apparaissant par ailleurs également à propos de l'action de l'étincelle sur l'acétylène³²⁶. Dans les recherches sur les synthèses de BERTHELOT, l'équilibre en tant que réaction limitée par son inverse est donc une idée directrice. Cette idée d'équilibre comme opposition entre deux phénomènes antagonistes se retrouve également chez WURTZ. Dans une publication de 1865 sur la densité de vapeur du bromhydrate d'**amylène***, WURTZ considère par exemple que dans la vapeur portée à haute température coexistent « une tendance à la décomposition » et une « résistance » à la décomposition³²⁷. Une étude de 1873 de FRIEDEL, collaborateur de WURTZ montrera qu'il envisage les questions de mécanique chimique dans cette perspective et non celle de la dissociation en tant qu'état déterminé par la température (voir la page 313).

323. Pour ces trois citations : [BERTHELOT 1866a, p. 435-436].

324. BERTHELOT 1869b.

325. *Ibid.*, p. 163-164.

326. *Ibid.*, p. 160.

327. WURTZ 1865, p. 731.

V.3.1.2 Un concept d'équilibre chimique venant de la chimie des sels

La constatation que BERTHELOT fait régulièrement le parallèle entre les équilibres pyrogénés et les équilibres d'éthérification aide à comprendre pourquoi ce concept d'opposition entre réactions est prioritairement utilisé chez ces pharmaco-chimistes. En effet, les équilibres des éthers sont eux-mêmes interprétés par une analogie avec la chimie des sels que les pharmaco-chimistes sont habitués à manier comme va le montrer cette section. Pour le comprendre, il faut repartir de l'état de ce domaine au début du XIX^e siècle et de la *statique des sels* de BERTHOLLET, prolongeant elle-même les travaux sur les sels du XVIII^e siècle. Le devenir de ce système conduit au concept d'équilibre en tant qu'opposition entre deux réactions inverses.

La chimie des sels, un domaine ancien, prisé des pharmaco-chimistes La *chimie des sels* est un domaine développé depuis le début du XVIII^e siècle. D'abord considérés comme dotés du « principe sel » et caractérisés comme des corps solubles dans l'eau, les sels finissent par être redéfinis par leur faculté à être obtenus par **déplacement simple*** ou **déplacement double*** à partir d'autres sels³²⁸. Ainsi, une substance insoluble peut être classée parmi les « sels » et la définition basée sur la solubilité est remplacée par une autre : est « sel » tout corps pouvant être obtenu à partir d'autres sels par des déplacements réciproques. Des recherches nombreuses en découlent et constituent l'une des raisons conduisant à l'établissement de tables de *rappports* puis d'affinités³²⁹. En France notamment, l'incitation de l'Académie royale à produire de l'indit pousse les chimistes à investir le terrain de la chimie des sels et les outils graphiques pour prévoir les déplacement chimiques, comme par exemple la table des rapports de l'apothicaire Étienne-François GEOFFROY (1675–1742) de 1718, s'appuient à l'origine en grande partie sur ce domaine³³⁰. Elle traduit les possibilités de déplacements réciproques entre sels et répertorie également des opérations métallurgiques comme la décomposition de sulfures métalliques ou la formation et la décomposition d'alliages de plomb³³¹. Or, Ursula KLEIN montre que cette chimie des sels et leurs déplacements ont pour origine des connaissances pharmaceutiques datant du XVII^e siècle, notamment au Jardin des Plantes et à l'Académie des sciences de Paris³³². Elle défend alors une thèse selon laquelle le concept de composé chimique naît de ces réflexions sur les déplacements entre sels généralisés à des substances traitées en métallurgie. Le sel est finalement devenu un objet épistémique servant de modèle³³³. Il faut noter par ailleurs qu'à cette époque, beaucoup d'opérations métallurgiques se font en voie humide, comme la cémentation du cuivre par le fer, consistant à réduire des sels de cuivre en métal par passage sur du fer, ou un procédé de séparation de l'argent et de l'or consistant à réduire de l'argent dissous dans

328. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 72-77]. Sur l'histoire de ces définitions ainsi que celles d'**acide*** et **base***, voir [FRANCKOWIAK 2002]. Rémi FRANCKOWIAK a également présenté une thèse sur l'histoire de la chimie des sels en 2002 : *Le développement des théories du sel dans la chimie française de la fin du XVI^e siècle à celle du XVIII^e siècle*.

329. Voir l'annexe A.1 pour des exemples de ces tables.

330. [KLEIN 1994, p. 165]. Le tableau donné dans [ibid., p. 177] montre l'importance des sels en pharmacie. U. KLEIN montre l'importance des procédés de dissolution dans les acides Dans [KLEIN 1996, p. 258]. Elle montre par ailleurs l'importance de la table des rapports dans la formation du concept de composé chimique car elle permet de manipuler l'idée de recombinaison de corps élémentaires à l'infini. Voir : [KLEIN 1994], [KLEIN 1995] et [KLEIN 1996]. En particulier, les conclusions dans [ibid., p. 273, 283].

331. KLEIN 1995, p. 87.

332. Ibid., p. 84.

333. Voir [KLEIN 1996, p. sqq. 265].

de l'acide nitrique par du cuivre³³⁴. L'étude des déplacements de sels est donc dominante en chimie au XVIII^e siècle et particulièrement prisée en pharmaco-chimie³³⁵. Il constitue, à la fin du XVIII^e siècle, une pratique robuste sur laquelle peuvent s'appuyer les réflexions de chimistes comme celles de BERTHOLLET, résumées en première partie (voir la page 95). J'interprète alors les raisonnements tenus par BERTHELOT, WURTZ et leurs collaborateurs comme issus de cette manière de penser. Ils sont finalement poussés à se référer à la statique des sels lorsqu'ils décident d'examiner des phénomènes nouveaux en voie sèche car d'une part, cette statique est historiquement bien implantée dans les groupes de pharmaco-chimistes et d'autre part, ils pratiquent une chimie organique qui progresse par analogie avec cette dernière, je vais le montrer avec le cas des « éthers » (voir la page 219). De son côté, DEVILLE au contraire s'en affranchit et part de raisonnements différents propres à la minéro-métallurgie de haute température, domaine en forte expansion depuis le début du XIX^e siècle.

Les critiques contre les actions des masses de BERTHOLLET et l'émergence d'un concept d'équilibre par confrontation aux lois sur les proportions chimiques

Des changements conceptuels se produisent au cours de la première moitié du XIX^e siècle à propos de la *statique des sels*. L'idée de BERTHOLLET, interprétant les réactions limitées comme un équilibre de forces au sein de la matière, est critiquée dès le début du siècle et son système ne fait pas l'unanimité³³⁶. D'ailleurs, il n'a pas imposé selon moi le mot « équilibre » en chimie. Même si l'historiographie classe ses travaux dans les premières réflexions théoriques sur *l'équilibre chimique*, les citations empruntées à son traité *La statique chimique* que j'ai pu consulter dans ces travaux historiques ne comportent que rarement le mot *équilibre* mais plutôt celui de *partage*, terme désignant la capacité d'une *base** par exemple à se répartir entre plusieurs *acides**³³⁷. Le concept d'équilibre chimique ne s'est donc dégagé que progressivement, et ce, dans le contexte de la chimie des sels postérieur à BERTHOLLET. Au début du XIX^e siècle, le principe de partage d'une substance entre deux autres est le plus critiqué, particulièrement par des chimistes allemands et anglais³³⁸. Même chez des chimistes français acquis aux idées de BERTHOLLET, l'idée de partage reste sujette à controverse. Dans les années 1830, pour THENARD, DUMAS ou GAY-LUSSAC, il existe de nombreux cas où les affinités fortes se « satisfont » en priorité, c'est-à-dire que les acides forts et bases fortes réagissent en priorité entre eux³³⁹. Ces critiques sont basées quasi-exclusivement sur des réactions entre sels. L'historien Frederic L. HOLMES ne mentionne dans ces recherches qu'un cas de voie sèche, celui de l'oxydation du fer ou de la

334. Voir : [KLEIN 1994, p. 174]. Voir [KLEIN 1996, p. sqq. 263] et sur GEOFFROY : [ibid., p. 267-268]. Dans cette publication l'origine pharmaco-chimique et métallurgique du concept de composé chimique est réexpliquée [ibid., p. 252].

335. KLEIN 1995, p. 91-92.

336. Pour une explication sur ce système, je renvoie à la page 95. Dans un article de 1962, Frederic L. HOLMES montre qu'il existe dans la première moitié du XIX^e siècle plusieurs travaux visant à discuter l'*action des masses** de BERTHOLLET [HOLMES 1962, p. 114-122]. J'ai montré par ailleurs en page 95 comment des travaux de DEBRAY à la fin des années 1850 critiquent le principe des *masses chimiques** établi par BERTHOLLET au début du XIX^e siècle. Ils remettent en cause un effet de masse sur la réactivité et privilégient l'action des pressions de gaz (voir la page 93).

337. Voir par exemple : [ANTZOULATOS 2016, p. 24], [SADOUN-GOUPIL 1977, p. sqq. 171], [GOUPIL 1986, p. sqq. 249]. Dans la thèse de Michelle GOUPIL, une citation contient le mot *équilibre* en page 256.

338. Par exemple : L. SCHNAUBERT en 1803, C.H. PFAFF en 1811, DAVY en 1813. Voir : [HOLMES 1962] et aussi : [SADOUN-GOUPIL 1977, p. 192-193].

339. [GOUPIL 1986, p. 306], [HOLMES 1962, p. 127].

réduction de son oxyde en présence de vapeur d'eau ou bien d'hydrogène³⁴⁰.

L'évolution significative de la définition de *l'équilibre chimique* vient des questions de composition élémentaire des corps s'appuyant sur la *loi des proportions définies** de Joseph Louis PROUST de 1801 et la *loi des proportions multiples** de John DALTON (1766–1844) de 1804. En effet, ces lois conduisent à séparer le problème de la *tendance à réagir* de celui du lien chimique. En ce sens, il est révélateur que BERZELIUS construise une théorie électrique de *l'affinité**, qui concerne la tendance à réagir, parallèlement à ses travaux sur les masses atomiques, qui concernent les liens entre atomes³⁴¹. Selon plusieurs analyses historiques, la définition d'un *équilibre** chimique comme *réaction incomplète dont la limite dépend des quantités de réactifs et des facteurs physiques mais pendant laquelle la production chimique s'est faite selon des proportions définies* date des années 1820 et résulte de la nécessité de tenir compte des lois des proportions définies³⁴². Corrélativement, le problème de l'état des espèces en solution est posé, donnant lieu à d'autres travaux³⁴³. La conception de l'équilibre statique de forces *entre constituants de la matière* est par conséquent fragilisée. La constatation que les corps réagissent entre eux dans des proportions définies s'accorde mal avec l'hypothèse d'une matière liée par un équilibre de forces, car dans ce cas, il devrait y avoir continuité des proportions entrant en réaction. De plus, dans sa théorie, BERTHOLLET a recours à des forces dont la pertinence est critiquée. Par exemple, il considère qu'une réaction rendue complète par précipitation d'un solide se fait sous l'action de forces de cohésion qui préexistent à la formation de ce précipité³⁴⁴. Cette explication ne convient plus dans les années 1830. C'est pourquoi GAY-LUSSAC et THENARD en conçoivent une autre, considérant qu'une solution contenant des sels, des acides et des bases est le siège de la formation ininterrompue de nouveaux sels selon les affinités et les quantités. Si, en particulier, des molécules d'un sel insoluble se forment, les forces de cohésion du sel les empêchent de repasser en solution tandis que d'autres molécules d'acides et de bases reforment du sel, processus s'entretenant indéfiniment jusqu'à épuisement des réactifs³⁴⁵. GAY-LUSSAC emploie le terme de « pêle-mêle » pour cette conception³⁴⁶.

Notions de force de réaction et marche de réaction dans les années 1850 Il s'opère donc une sorte de retour de l'idée de *force d'une réaction*, qui rappelle celle de *l'affinité* mais se distingue d'elle en évacuant la question du lien chimique et des proportions dans lesquelles se combinent deux éléments. Un exemple emprunté à l'histoire de la chimie des sels au milieu du XIX^e siècle illustre ce changement. Il s'agit des travaux de Faustino MALAGUTI, avec en particulier une publication de 1857, « Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles »³⁴⁷.

D'abord pharmacien en Italie, MALAGUTI est présenté dans une courte biographie d'un

340. Ce cas métallurgique est un fil conducteur dans les travaux de dissociation (voir la page 93).

341. Voir : [GOUPIL 1986, p. sqq. 292] et dans les pages précédentes l'analyse de plusieurs autres travaux électrochimiques.

342. Voir : [STENGERS 1989, p. 314-315] et [ANTZOULATOS 2016, p. 33-35]. Parallèlement la capacité de saturation d'un acide n'est plus considérée comme mesure d'affinité.

343. Par exemple ceux du pharmacien SOUBEIRAN qui, en 1825, cherche à déterminer des quantités de sels ayant réagi en utilisant l'insolubilité de certains d'entre eux dans l'alcool [HOLMES 1962, p. 123-124]. Cette technique avait aussi été utilisée par BERTHOLLET [*ibid.*, p. 126].

344. Sur cette question précise, voir : [SADOUN-GOUPIL 1977, p. 167].

345. HOLMES 1962, p. 125-126.

346. GAY-LUSSAC 1839, p. 431-432.

347. [MALAGUTI 1857]. Cet exemple est analysé dans : [HOLMES 1962, p. 132] et [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 421].

catalogue de l'exposition universelle internationale de 1900 à Paris comme ancien élève de PELOUZE et collaborateur de DUMAS et Félix LEBLANC³⁴⁸. Comme eux, il aborde aussi bien des thèmes de chimie organique que de chimie minérale³⁴⁹. Nommé professeur de chimie à la Faculté des sciences de Rennes nouvellement ouverte en 1840, il s'associe souvent à partir de 1841 avec le minéralogiste Joseph DUROCHER (1817–1867), originaire de Rennes, polytechnicien puis ingénieur des Mines en 1837, qui rejoint la Faculté des sciences de sa ville natale³⁵⁰. Tous deux entreprennent en particulier une très longue étude sur la répartition de l'argent dans les substances naturelles³⁵¹ mettant en évidence le fait que des sels insolubles peuvent se dissoudre partiellement une fois mis en contact en solution l'un avec l'autre³⁵². Cette collaboration montre le poids des questions métallurgiques également en chimie des sels dans la première moitié du XIX^e siècle. L'origine de ces travaux correspond en effet à des analyses sur des minerais provenant de la mine de Pontpéan près de Rennes³⁵³.

MALAGUTI reprend une méthode consistant à mettre à profit l'insolubilité de sels dans l'alcool dans une publication de 1853, « Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles »³⁵⁴. Dans la publication de 1857, « Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles », il l'applique au mélange d'un sel soluble et d'un autre, insoluble³⁵⁵. Pour représenter le résultat des expériences, il définit un coefficient de décomposition des sels et le représente en fonction du temps sous forme de courbes. Il expérimente par exemple sur un mélange de « sulfate de baryte » (insoluble) et de « carbonate de soude » (soluble) porté à ébullition pendant dix durées variables allant de 30 minutes à 16 heures et détermine à chaque fois la décomposition des sels. Ces courbes présentent des oscillations, certainement liées aux incertitudes de mesures, mais il avance une interprétation remarquable par le glissement du sens du terme de « force » par rapport au début du siècle :

[La décomposition] marche rapidement tout d'abord, car la décomposition inverse qui doit avoir lieu entre le carbonate de baryte et le sulfate de soude est trop faible dans les premiers moments pour lui présenter un obstacle sérieux ; mais enfin cet obstacle se fait sentir, et alors les actions contraires luttent jusqu'à ce qu'elles deviennent égales : il y a alors un point d'arrêt qui nécessairement doit être le point culminant ; mais bientôt la force contraire l'emporte, et il se forme plus de sulfate de baryte qu'il ne s'en décompose³⁵⁶.

348. MALAGUTI est exilé politique de la région de Bologne en 1831. Il commence à travailler au laboratoire de GAY-LUSSAC puis est embauché à la Manufacture de Sèvres en 1834. Nommé en 1840 à la Faculté des sciences de Rennes, il deviendra doyen en 1855 puis recteur de l'Académie en 1866 [En ligne : GALLON et BERNARD p. d., p. 5-6, consulté en juillet 2016]. Voir aussi pour quelques indications sur les travaux : [*Musée centenal de la classe 87 - Arts chimiques et Pharmacie (matériel, procédés et produits) à l'Exposition universelle internationale de 1900, à Paris - Les chimistes français du XIX^e siècle* p. d., p. 68-69].

349. En 1844, il travaille sur les éthers chlorés et en 1847, il découvre l'acétamide et travaille sur les nitriles et les éthers cyanhydriques [*ibid.*, p. 68].

350. Je suppose qu'il s'agit de la chaire de géologie et de minéralogie occupée par PAYER [En ligne : GALLON et BERNARD p. d., p. 3, consulté en juillet 2016]. Sur DUROCHER : [DE LAPPARENT 1895a].

351. *Ibid.*

352. MALAGUTI en parle dans un article de 1857, « Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles » [MALAGUTI 1857, p. 330].

353. L'ensemble des recherches est exposé dans le volume 17, série 4 des *Annales des Mines* de 1850.

354. MALAGUTI 1853.

355. Ces travaux sont basés sur ses propres observations avec DUROCHER et d'autres phénomènes observés par Pierre Louis DULONG (1785–1838) une cinquantaine d'années auparavant [MALAGUTI 1857, p. 328-332].

356. *Ibid.*, p. 342.

Ici, la « force » ne représente plus la cohésion d'un solide ou l'attraction entre des espèces mais la force de décomposition, c'est-à-dire celle d'un processus chimique. De plus, l'interprétation de MALAGUTI s'appuie sur des courbes tracées en fonction du temps : les forces s'opposent donc pour déterminer une évolution temporelle. MALAGUTI emploie ainsi de nombreuses expressions se référant au temps, comme « la décomposition marche rapidement », puis plus loin, le terme « ralentir », ou celui de « marche temporelle ». Au milieu du XIX^e siècle, en chimie des sels, la notion d'équilibre apparaît donc comme associée à celle de « marche de réaction » en fonction du temps.

V.3.1.3 Les réactions étherées comprises grâce à la mécanique chimique des sels

Cette mutation du concept de force chimique et cette importance attachée à l'évolution temporelle en chimie des sels permet de comprendre en quoi les études sur les *éthers* de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, régulièrement rappelées dans les travaux sur les équilibres pyrogénés, se définissent par rapport à la mécanique chimique des sels.

La parenté entre les éthers et les sels Les *éthers* désignent à cette époque les composés obtenus par réaction d'un alcool sur un acide³⁵⁷. Si ce dernier est un *acide carboxylique**, comme dans le cas des études de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES, on parle des « éthers-sels » ou encore, « éthers-composés », pour désigner ce que nous appelons aujourd'hui *esters*³⁵⁸. Dans la première moitié du XIX^e siècle, les éthers sont un objet d'étude important en chimie organique, envisagé sous l'angle d'une analogie avec les sels. Par exemple, en 1823, CHEVREUL rapproche la *glycérine** d'une *base** capable de se combiner avec des acides pour donner des corps gras. THENARD lui aussi, en 1807, compare l'alcool à une base entrant dans la composition des *éthers*. M. HANRIOT, dans sa notice biographique sur FRIEDEL en 1900, rappelle cette analogie qui est présentée comme un classique de la chimie et indique qu'en synthèse organique, certains corps comme les iodures ou les acétates d'éthyle par exemple, ont été considérés comme des sels échangeant un radical, tout comme les sels échangent l'un de leurs constituants³⁵⁹. Ursula KLEIN montre enfin que l'idée d'une structure binaire des corps organiques repose essentiellement sur une analogie avec les sels inorganiques et implique beaucoup d'expériences sur les éthers³⁶⁰. L'étude des éthers par BERTHELOT et PÉAN repose donc tout naturellement sur une comparaison avec la « statique des sels »³⁶¹.

Par exemple, l'introduction du premier des trois mémoires parus dans les *Annales de chimie et de physique*, « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers », est basée sur la comparaison avec la chimie des sels. « Les éthers constituent un type fondamental nouveau, qui caractérise la chimie organique, au même titre que le type salin caractérise la chimie minérale »³⁶², indiquent les auteurs³⁶³. La définition des éthers, union d'un

357. C'est la définition donnée par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES dans [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 386].

358. ARNAUD 2016, p. 55.

359. HANRIOT 1900, p. 18.

360. KLEIN 2003, p. 114-115, 140, 155.

361. Sur le plan de la chronologie des travaux de BERTHELOT, il faut rappeler que sa thèse sur la glycérine, les acides et les corps gras, dans la continuité des recherches de CHEVREUL et PELOUZE, lui permettent d'aborder le sujet des *éthers* avec beaucoup de connaissances [JACQUES 1987, p. 101].

362. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 385.

363. Le premier *Compte-rendu de l'Académie des sciences* sur ces travaux date de 1861 mais résulte d'une très

acide et d'un alcool, justifie alors qu'on les rapproche des sels, formés d'acides et de bases. Des différences sont soulignées, dont la lente progression et le caractère incomplet ainsi que leur soustraction au « jeu prévu des conditions d'insolubilité ou de volatilité », c'est-à-dire les lois de BERTHOLLET *. Dans le cas où l'on évacue un produit, par exemple l'alcool, la décomposition sera progressive contrairement à un sel qui libèrerait brutalement une base volatile. Enfin, la combinaison peut être « activée » par l'apport d'un acide minéral³⁶⁴. En s'inspirant de la chimie des sels, BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLE veulent créer une « mécanique chimique nouvelle, plus délicate, plus compliquée à certains égards que celle qui régit les phénomènes ordinaires de la chimie minérale ». Cette mécanique chimique nécessite notamment « l'examen de la série progressive des états qui [...] précèdent [l'état final] ». C'est une « chimie du temps » concernant aussi les réactions des sucres, les « métamorphoses des huiles, des vins, [...], les effets d'hydratation et de dédoublement si fréquents dans les réactions de nos laboratoires, aussi bien que dans celles qui s'effectuent au sein des végétaux et des animaux »³⁶⁵. Ce comportement temporel des réactions d'éthérisation est analysé en relation avec le concept de sel. La lenteur de ces réactions est due à « l'absence de conductibilité électrique dans les alcools, comme dans les éthers, et la faiblesse des dégagements calorifiques ». Pour cette deuxième cause, indiquant un début de questionnement thermo-chimique, c'est un argument de propagation de la réaction dans la masse en raison de l'élévation de température qui est présenté³⁶⁶. La présence ou l'absence de conductibilité seraient ainsi la cause de deux types d'affinités « suivant qu'elles donnent lieu aux sels ordinaires et ammoniacaux ou bien aux amides et aux éthers ». Dans le premier cas, « les corps réagissant forment une chaîne conductrice » qui permet la propagation de la réaction. Dans le deuxième cas, « les molécules combinées [...] demeurent indépendantes des molécules voisines non combinées » et la diffusion, lente, doit ramener « de nouvelles molécules d'acide et d'alcool dans leur sphère d'activité réciproque, pour que la combinaison recommence »³⁶⁷. La référence à la chimie des sels est donc permanente, soit sur le plan méthodologique, avec l'exemple des représentations graphiques temporelles que j'analyse ci-après, soit pour dégager des conclusions distinguant les sels des corps organiques. La statique des sels est un point de repère pour les équilibres d'éthérisation, qui eux-mêmes vont ensuite servir de modèle pour les équilibres pyrogénés. En complément des mémoires sur les *éthers*, BERTHELOT rédige même un « Essai d'une théorie sur la formation des éthers »³⁶⁸ contenant des équations permettant d'interpréter l'évolution temporelle des réactions et dont je vais montrer ultérieurement qu'elles s'inspirent d'un formalisme déjà présent en voie humide (voir la page 233). La présence du terme *affinité* dans les titres de ces publications montre enfin qu'il

longue série de manipulations entreprises depuis 1859. Il y aura ensuite plusieurs présentations partielles des résultats dans des *Comptes rendus de l'Académie des sciences* puis une synthèse complète dans trois mémoires présentés dans les *Annales de chimie et de physique* intitulés : « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers » (première partie, seconde partie puis troisième et quatrième partie) [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a], [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b] et [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1863]. Le deuxième mémoire est suivi d'un essai signé uniquement de BERTHELOT, « Essai d'une théorie sur la formation des éthers » [BERTHELOT 1862a]. Jean JACQUES pense que le premier mémoire a été écrit par PÉAN DE SAINT-GILLES, ce dernier étant décédé à la parution du troisième en juin 1863. BERTHELOT aurait donc signé des deux noms les deux autres mémoires mais de son seul nom cette réflexion théorique [JACQUES 1987, p. 104].

364. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862a, p. 386-388.

365. Pour ces citations : [ibid., p. 388-389].

366. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 107.

367. Ibid., p. 108.

368. BERTHELOT 1862a.

est encore en usage, même si les tables d'affinités ne sont plus utilisées. Seul DEVILLE, dans ses réflexions minéro-métallurgiques, commence à proposer d'évacuer le terme et le concept.

Une analyse des expériences grâce à des graphiques et à des fonctions mathématiques dépendant du temps Chaque série d'expérience est rapportée dans un tableau donnant la durée, très souvent en jours, ce qui laisse imaginer le temps et l'organisation nécessaires pour mener ces travaux, la proportion d'acide éthérifié, soit par rapport à la quantité initiale, soit par rapport à la limite finale (voir la figure V.14)³⁶⁹. En comparaison des travaux de DEVILLE à la même époque, l'utilisation de ces tableaux de mesure et graphiques est plus systématique (voir la figure V.15)³⁷⁰. La quantité moyenne d'acide éthérifié en un jour est appelée « vitesse ». Elle est d'abord « à peu près uniforme » puis « l'éthérification se ralentit » si bien que « la fin du phénomène doit être représentée par une courbe à asymptote parallèle à l'axe des x »³⁷¹. Des relations donnant le temps exprimé en jours par rapport à la proportion d'acide éthérifiée sont parfois données³⁷². Bien que ce traitement mathématique ne soit pas appliqué en intégralité à toutes les expériences, il dénote d'une volonté d'aboutir à des lois sous forme numérique. Cet objectif va se généraliser à la voie sèche à partir de la fin des années 1860 comme le montrera la deuxième partie.

TABLEAU II. — *Acide acétique et alcool, à équivalents égaux, entre 6 et 9°.*

DURÉE de l'expérience.	PROPORTION D'ACIDE ÉTHÉRIFIÉ RAPPORTÉE	
	à 100 parties de l'acide primitif.	à la limite.
1 jour.....	0,9	1,35
2 jours.....	1,8	2,7
4 jours.....	3,9	5,8
8 jours.....	7,3	10,9
20 jours.....	11,8	17,7
34 jours.....	16,2	24,3
49 jours.....	21,0	31,5
72 jours.....	26,0	39,0
95 jours.....	30,0	45,0

FIGURE V.14 – Exemple de tableau de présentation des résultats [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 12]

Une conclusion donnée dans le deuxième mémoire insiste sur le paramètre *temps*³⁷³. Le « point d'équilibre » en particulier est conçu comme un terme asymptotique, peut-être jamais atteint, « si ce n'est au bout d'un intervalle de temps infini »³⁷⁴. L'interprétation porte alors principalement sur l'évolution temporelle de la réaction qui est d'autant plus lente que le système

369. Par exemple, dans le cas de l'acide acétique et de l'alcool éthylique, cette limite est de 66,5 pour cent en masse [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 12].

370. Courbes provenant du mémoire : [ibid., Planche I] d'après les tableaux donnés aux pages 12 et 31. D'autres grandeurs présentées dans des tableaux sont utilisées en complément, par exemple le temps nécessaire pour éthérifier un centième de l'acide total (ou alors de la limite), la quantité moyenne d'acide éthérifiée en un jour rapportée à la quantité éthérifiable au début de l'intervalle de temps [ibid., p. 16-18].

371. Ibid., p. 15.

372. $x = \frac{y}{66,5-y} \cdot (1,25y + 78)$; x représentant le temps et y la quantité en pourcentage d'acide éthérifiées par rapport à la quantité d'acide initiale [ibid., p. 18].

373. Ibid., p. 105.

374. Ibid., p. 106.

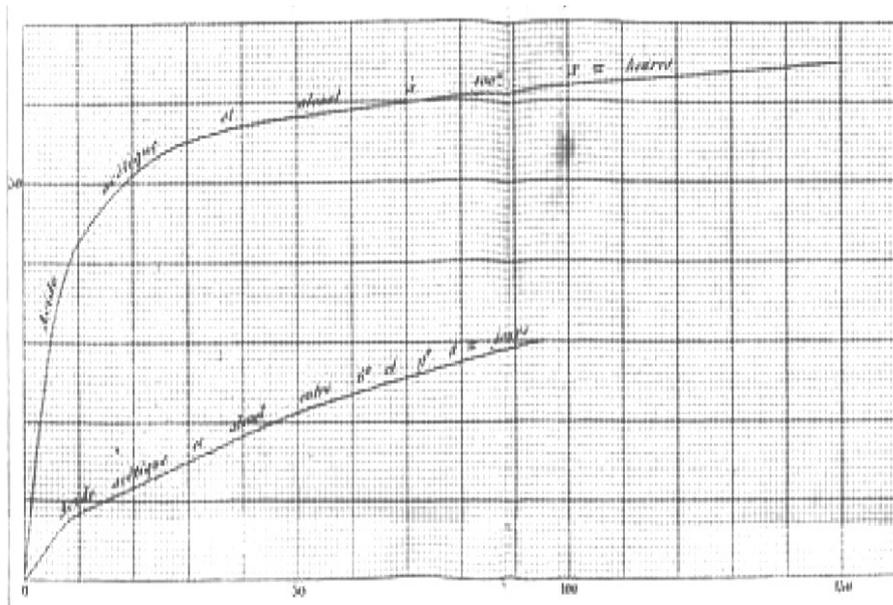


FIGURE V.15 – Exemple de courbes représentant la marche de l'éthérification (acide acétique et alcool ordinaire; courbe supérieure : 100°C; courbe inférieure : 6 à 9°C; abscisses en heures (courbe sup.) ou jours (courbe inf.); ordonnées en « proportion d'acide éthérifiée ») [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, Planche I]

est dilaté, ce dernier terme signifiant que le système est partiellement ou intégralement gazeux ou bien qu'il y a dilution. Ici, la notion de « distance entre molécules » permet donc d'expliquer le comportement temporel de la réaction³⁷⁵, alors que chez DEVILLE et dans le système de la dissociation, elle sert à caractériser l'état de la dissociation. Une autre observation, le « ralentissement indéfini de la réaction », s'explique par la diminution progressive de la « quantité de matière susceptible de réagir [...] contenue dans un espace déterminé ». Les auteurs constatent également un « ralentissement initial suivi d'une accélération », comme s'il y avait au départ « une sorte d'inertie qui doit être vaincue et qui ne l'est que peu à peu et au bout d'un intervalle de temps déterminé »³⁷⁶. Il s'agit donc d'un mode de pensée proche de celui de MALAGUTI à propos des sels, axé sur le rôle du temps (voir la page 218).

V.3.2 Le concept de mécanisme et la complexité des réactions organiques

Un deuxième concept, celui de *mécanisme*, propre à la chimie organique, encourage à rechercher les étapes d'une réaction chimique afin de rendre compte de la complexité des mélanges réactionnels résultant de transformations ayant lieu en parallèle où générant des produits secondaires. Ce concept réinvesti en voie sèche, je vais le montrer, oriente également la mécanique chimique dans une direction privilégiant la description temporelle.

375. Parmi les conclusions figure en particulier le fait que « toute élévation de température a pour effet d'accélérer la réaction des acides sur les alcools aussi bien que celle de l'eau sur les éthers » [BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 10]. Après comparaison entre l'état liquide et l'état gazeux, il est constaté une réaction plus lente dans l'état gazeux. C'est vrai également pour la réaction réciproque d'un éther sur l'eau [ibid., p. 55-56]. La limite est par ailleurs modifiée par l'état de dilatation du système gazeux et l'effet d'un dissolvant est testé [ibid., p. 59-61]. Le ralentissement de la réaction est également relié à l'écartement entre molécules et « la proportion maximum [de combinaison entre un acide et un alcool va] croissant avec la distance intermoléculaire » [ibid., p. 67]. Pour d'autres détails sur ces conclusions, je renvoie à : [ANTZOULATOS 2016, p. 213].

376. BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES 1862b, p. 106-107.

V.3.2.1 La réaction chimique comme succession d'étapes

Dans un article de 1867, « Des carbures pyrogénés. Les polymères de l'acétylène. Synthèse de la benzine », BERTHELOT cherche à expliquer pourquoi les mélanges d'hydrocarbures et d'hydrogène portés à des températures élevées (de 600 à 700°C) se retrouvent dans un état « fort compliqué »³⁷⁷. Son explication tient dans l'idée d'une succession de réactions elle-mêmes limitées par leur inverse et qui peuvent être caractérisées par leurs vitesses. Il se forme d'abord de premiers corps dont la production est limitée par un équilibre. Puis, ces composés réagissent à leur tour pour donner de nouveaux corps, eux-mêmes « susceptibles de décompositions inverses ». Le mélange formé de ces « composés de seconde formation » et « produits immédiats des premières réactions » constitue un « équilibre transitoire, plus durable que le premier, mais plus compliqué, quoique toujours comparable à la dissociation » qui pourrait être mis en évidence par un refroidissement rapide. Ce mélange, maintenu à haute température continue en revanche d'évoluer « en raison de la formation graduelle, mais avec des vitesses inégales, de composés susceptibles d'exercer à leur tour des actions réciproques »³⁷⁸. En particulier, l'action de l'hydrogène sur l'acétylène conduit, selon BERTHELOT, à « trois réactions simultanées, [...] exemple relativement assez simple des réactions multiples qui peuvent se développer à la fois, lorsque l'on fait agir la chaleur sur un composé organique, réactions dont la complexité rend souvent si difficile l'interprétation des actions pyrogénées »³⁷⁹. La décomposition de l'éthylène*, de l'amylène* et de l'hydrure d'amylène sont également étudiées, ces cas permettant d'interpréter ce qui se passe dans la distillation sèche des sels d'acides gras³⁸⁰.

Dans un autre article de 1866, « Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène », BERTHELOT utilise le terme « mécanisme » dans un raisonnement sur les condensations successives de l'acétylène produisant un corps d'un ordre plus élevé, comme la « benzine »³⁸¹. Suivent toute une série de composés classés dans la catégorie des « carbures polymériques » issus de l'acétylène*. En conclusion de tous ces « faits exposés », il est démontré pour BERTHELOT que « l'acétylène a la propriété de réagir directement, à la température du rouge naissant, sur un grand nombre de carbures d'hydrogène ». La distillation sèche et les réactions pyrogénées, soit une question technique et une question chimique, sont ainsi abordées simultanément³⁸². Dans un autre article intitulé « Théorie des corps pyrogénés »³⁸³, BERTHELOT identifie un « petit nombre de mécanismes généraux » se regroupant en opérations de combinaisons ou condensations entre carbures identiques, la combinaison entre un carbure et l'hydrogène puis la combinaison entre carbures différents, avec à chaque fois la décomposition réciproque³⁸⁴. En relation avec le mécanisme, sa définition d'un équilibre correspond à « deux actions opposées qui se limitent l'une l'autre, en se manifestant simultanément »³⁸⁵. Le rôle du temps est ensuite souligné

377. BERTHELOT 1866a, p. 438.

378. Pour ces citations : [ibid., p. 437-438].

379. Ibid., p. 440.

380. Ibid., p. 442-444.

381. C'est-à-dire le benzène, que BERTHELOT note C¹²H⁶ [BERTHELOT 1866b, p. 449].

382. Ibid., p. 466-468.

383. BERTHELOT 1866c.

384. Il appelle plus généralement chacune de ces trois réactions et sa réciproque, *synthèse* et *analyse*, où l'on voit donc que dans ces publications, ces deux termes prennent le sens de *composition* et *décomposition*. Cet usage des deux termes montre les ambiguïtés du langage. Chez BERTHELOT, la *synthèse* désigne parfois l'opération de préparation d'un corps ou parfois la *recomposition* d'un corps composé. Voir la discussion sur le sens de ces termes en page 146.

385. BERTHELOT 1866c, p. 472.

car la durée de réaction variable explique que des composés peuvent disparaître si on prolonge l'action de la chaleur. Jusqu'en 1869, plusieurs autres mémoires très longs parus dans les *Annales de chimie et de physique* sont publiés sur ce même sujet avec les mêmes considérations sur les mécanismes³⁸⁶. On peut en particulier citer cette conclusion d'un mémoire de 1869 :

J'ai cru devoir développer cette chaîne de réactions, afin de montrer comment on peut expliquer, par des jeux directs d'affinité, les équilibres complexes qui se manifestent dans les gaz et vapeurs organiques, sous l'influence d'une haute température³⁸⁷.

Dans ces problèmes liés aux corps organiques, la complexité des mélanges réactionnels, comportant fréquemment des produits secondaires, implique donc d'avoir recours à des concepts adaptés, dont celui de *mécanisme*. La formulation des faits repose alors sur des explications capables de prendre en compte la formation simultanée d'un grand nombre de corps, ou alors de réactions par étapes. Cette idée est également présente chez WURTZ, et ceci dès la fin des années 1850, selon un usage assez similaire. Par exemple, pour interpréter la décomposition de l'alcool amylique par la chaleur, WURTZ raisonne par étapes :

Lorsque l'alcool amylique se décompose par la chaleur, on peut admettre que les produits qui tendent à se former sont l'eau et l'amylène, et qu'au moment de sa formation cet hydrogène carboné se dédouble. Les principaux produits de ce dédoublement sont le gaz éthylène et le gaz propylène : $C^{10}H^{10} = C^4H^4 + C^6H^6$ ³⁸⁸.

Il est remarquable qu'en 1857 les nouveaux poids atomiques ne soient pas définitivement adoptés par WURTZ, l'*amylène** correspondant dans le nouveau système de poids atomiques à un composé à cinq atomes de carbone alors qu'ici il est noté avec dix fois le carbone. Dans cette publication, la différence entre WURTZ et BERTHELOT apparaît comme peu marquée sur le plan de l'écriture des molécules. WURTZ écrit par ailleurs la réaction chimique comme BERTHELOT, avec des formules unitaires et un signe *égal*, ce dernier étant utilisé en chimie organique depuis la fin des années 1820 en relation avec les formules de BERZELIUS selon l'analyse d'Ursula KLEIN³⁸⁹. De même, chez FRIEDEL, dans un article de 1869, « Sur la théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique »³⁹⁰, un mécanisme impliquant la formation d'une espèce intermédiaire, un chlorure d'acide organique, est postulé avec une écriture similaire aux précédentes (voir la figure V.16)³⁹¹.

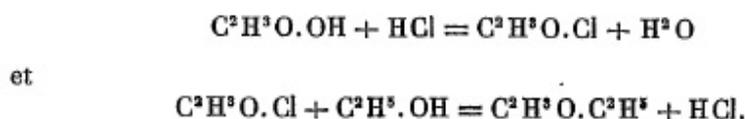


FIGURE V.16 – Mécanisme proposé par FRIEDEL pour interpréter la formation d'un *éther* par l'acide chlorhydrique (1869) [FRIEDEL 1869]

386. [BERTHELOT 1867a] après lequel trouvera un ensemble de mémoires dont [BERTHELOT 1867b], [BERTHELOT 1867d]; [BERTHELOT 1867c]; [BERTHELOT 1869a].

387. *Ibid.*, p. 153.

388. WURTZ 1857, p. 88-89.

389. KLEIN 2003, p. sqq. 121.

390. FRIEDEL 1869.

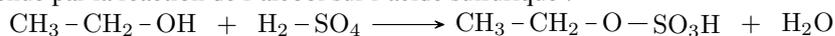
391. *Ibid.*

V.3.2.2 Les voies réactionnelles en chimie organique, origine des mécanismes

La notion de mécanisme apparaissant ici prolonge le concept de *voies réactionnelles*, formé dans le cadre de la chimie organique naissante des années 1820, en relation avec les lois des proportions chimiques, notamment la *loi des volumes de GAY-LUSSAC* *. Dans *Experiments, Models, Paper Tools*, Ursula KLEIN montre comment les formules brutes de BERZELIUS, datant de 1813-1814 et basées sur l'utilisation de lettres pour désigner chaque *élément**, permettent de bâtir des raisonnements en lien avec les lois de proportions et des analyses chimiques. Ces raisonnements s'appuient sur la notion de « voies réactionnelles »³⁹² indispensables pour comprendre la complexité des mélanges obtenus en chimie organique. Par exemple, la réaction de l'alcool avec l'acide sulfurique conduit, selon les quantités d'acide, à un mélange complexe de produits dont l'éther ordinaire, l'acide sulfovinique et l'« huile de vin doux »³⁹³. L'élaboration de modèles interprétatifs à l'aide des formules de BERZÉLIUS permet, selon Ursula KLEIN, d'envisager, sur le papier, deux réactions se déroulant en même temps, indépendamment l'une de l'autre. Par exemple, DUMAS et son élève Polydore BOULLAY (1806–1935), pharmacien, répondent en 1827 à des questions de GAY-LUSSAC de 1820 sur des travaux de Antoine-François FOURCROY (1755–1809) et VAUQUELIN³⁹⁴. Il faut insister au passage sur l'omniprésence des questions sur *l'acide sulfovinique* dans les réflexions sur les éthers dans le milieu des pharmaciens. La courte thèse de pharmacie de GERHARDT, *Sur la génération de l'éther*, obtenue en 1844 à l'École spéciale de pharmacie de Strasbourg le montre³⁹⁵. U. KLEIN explique que le seul bilan de masses ne suffirait pas à donner une explication en raison de la trop grande complexité des mélanges qui rend impossible la pesée de tous les réactifs et produits³⁹⁶. Finalement, son analyse montre que dans ces travaux, des caractérisations de produits sont associées à un « outil-papier » qui traduit les lois sur les proportions chimiques et permet de les considérer aisément pour des transformations se déroulant parallèlement ou successivement. Le raisonnement est donc basé sur une dialectique entre préparation de corps, analyses et médiation par un outil graphique, qui constitue la base de la pratique des chimistes de cette époque (voir la page 146). Ces raisonnements sont l'ébauche des *mécanismes réactionnels*. U. KLEIN pense d'ailleurs qu'ils rendent le recours aux affinités chimiques superflu³⁹⁷, raison supplémentaire de leur affaiblissement.

392. [KLEIN 2003, p. 120]. Traduction libre de *reaction pathways*.

393. Voir : [ibid., p. 119]. En termes chimiques actuels, l'éther ordinaire est l'espèce : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$. L'acide sulfovinique désigne à ce moment l'espèce : $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{SO}_3\text{H}$ obtenue par la réaction de l'alcool sur l'acide sulfurique :



De l'éthylène (« gaz oléfiant ») est également produit conduisant, par des polymérisations avec l'acide sulfovinique, à un mélange correspondant à l'« huile de vin doux ».

394. [ibid., p. 119]. BOULLAY est un pharmacien. Il serait mort prématurément de graves brûlures occasionnées lors de ses travaux sur les éthers [DEZOBRY et BACHELET 1889, p. 360]. Il a donc apparemment réalisé les expériences concernant ces travaux avec DUMAS.

395. Ce n'est qu'un petit mémoire de huit pages [GERHARDT 1844].

396. KLEIN 2003, p. 126.

397. Ibid., p. 129.

V.3.2.3 Les mécanismes *dynamiques* de WILLIAMSON ou la synthèse entre chimie organique et chimie des sels (1850)

En 1850, Alexander WILLIAMSON donne à l'idée de mécanisme une évolution décisive pour la mécanique chimique en introduisant l'idée d'échanges incessants d'atomes en se basant justement sur une réaction d'éthérification³⁹⁸. Cette interprétation est parfois appelée « dynamique »³⁹⁹. Exemple de chimiste circulant dans une Europe savante ouverte⁴⁰⁰, WILLIAMSON se consacre à une série de travaux à Londres entre 1850 et 1856 sur les réactions d'éthérification et les sels⁴⁰¹. Dans l'ensemble, les articles correspondant à ces recherches vont dans le sens de la *théorie des types** de GERHARDT qu'ils ont d'ailleurs inspirée⁴⁰² et cherchent à montrer que les éthers sont des corps du « type eau » dans lequel chaque hydrogène a été substitué par un radical hydrocarboné tandis que l'alcool est un type eau avec une seule substitution. La figure V.17⁴⁰³ montre à gauche l'eau, au centre l'alcool et à droite l'éther. Cette schématisation apparaît dans l'article « Theory of Ætherification » de 1850⁴⁰⁴.

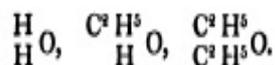


FIGURE V.17 – Les formules de WILLIAMSON [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. sqq. 8]

Il propose d'expliquer pourquoi l'acide sulfurique est capable de provoquer la transformation de l'alcool en éther sans qu'il n'apparaisse dans le bilan global. Sa notation lui permet de donner une explication en deux étapes comme le montre la figure V.18⁴⁰⁵. La première étape conduit à l'acide sulfovinique⁴⁰⁶, résultant de la substitution dans l'acide sulfurique d'un hy-

398. Il s'agit cette fois de l'éther $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ obtenu à partir de l'alcool et de l'acide sulfurique et non plus d'un « ester ».

399. Voir dans le glossaire, l'entrée *dynamique chimique**.

400. WILLIAMSON est formé à la chimie en Allemagne par Leopold GMELIN (1788–1853) et LIEBIG au début des années 1840 puis installe un laboratoire indépendant à Paris en 1846, y côtoyant plusieurs chimistes dont LAURENT, GERHARDT, WURTZ ou DUMAS. Il prend aussi des cours de mathématiques avec A. COMTE [ANTZOULATOS 2016, p. 414]. À partir de 1848, il est nommé au University College de Londres où, après avoir fait ses preuves pendant sept ans sur une chaire de « chimie appliquée », il succède en 1855 à Thomas GRAHAM en 1855 sur une chaire de « chimie pure » jusqu'en 1887. Ces éléments biographiques sont tirés de la thèse de E. ANTZOULATOS dans laquelle on trouvera plusieurs sources biographiques [ibid., p. 414-415].

401. La compilation de ces publications a été éditée en 1902 dans un document intitulé *Papers on Etherification and the Constitution of Salts (1850-1856)* [WILLIAMSON 1850-1856 (1902)]. On y trouve une publication de 1850 sur l'éthérification, suivie d'une autre intitulée « Theory of Ætherification », suivie de « Suggestions for the Dynamics of Chemistry derived from the Theory of Etherification » puis d'un quatrième article sur l'éthérification. Suivent deux articles sur la constitution des sels puis un sur les acides organiques anhydres découverts par GERHARDT et enfin un dernier sur la décomposition de l'acide sulfurique par le pentachlorure de phosphore. Les références sont, dans l'ordre : *Report of the Twentieth Meeting of the British Association for the Advancement of science*, 1850, part 2, p. 65 ; *London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, [3] vol. xxxvii, 1850, p. 350-356 ; *Notices of the Proceedings of the Members of the Royal Institution*, vol. i, 1851-1854, p. 90-94 ; *The Quartely Journal of the Chemical Society of London*, vol. iv, 1852, p. 229-239 ; *Report of the Twenty-first Meeting of the British Association for the Advancement of Science*, 1851, part. 2, p. 54 ; *The Chemical Gazette*, vol ix, 1851, p. 334-339 ; *Notices of the Proceedings of the Members of the Royal Institution*, vol i, 1851-1854, p. 230-242 ; *Proceedings of the Members of the Royal Institution*, vol vii, 1856, p. 11-15.

402. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 174.

403. [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. 9].

404. À partir de la page 8 de la source [ibid.].

405. Ibid., p. 12-13.

406. Voir les études de DUMAS et BOULLAY (voir la page 225) ou les recherches de BERTHELOT sur la synthèse de l'alcool (voir la page 182).

drogène par un radical éthyle pris à l'alcool⁴⁰⁷ et produisant une molécule d'eau. Cet acide sulfovinique réagit ensuite avec un autre alcool pour donner l'éther et restituer l'acide sulfurique. L'originalité des idées de WILLIAMSON tient dans l'idée que la réactivité ne doit pas être expliquée par l'affinité mais par la faculté d'un atome d'hydrogène à s'échanger en permanence avec un radical hydrocarboné⁴⁰⁸. Pour lui, cette faculté sera d'autant plus forte que le radical sera plus petit. Ainsi, l'échange entre l'hydrogène et le méthyle sera plus facile qu'avec l'éthyle puis l'amyle⁴⁰⁹.



FIGURE V.18 – Les deux étapes de la production d'éther à partir de l'alcool en présence d'acide sulfurique [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. 12-13]

Dans le même article, le parallèle est établi avec la chimie des sels. Par exemple, dans un ensemble de molécules d'acide chlorhydrique, selon WILLIAMSON, les atomes de chlore changent en permanence d'atome d'hydrogène auquel ils sont liés⁴¹⁰. WILLIAMSON fait donc une synthèse entre les mécanismes de chimie organique, les lois de BERTHOLLET et l'idée du pêle-mêle de GAY-LUSSAC (voir la page 217) en envisageant un tel échange permanent des atomes⁴¹¹.

Ces travaux montrent ainsi de quelle manière la réflexion sur la réactivité en chimie organique s'est faite par analogie avec la chimie des sels. Il en résulte que la combinaison des mécanismes et d'un concept d'équilibre en tant qu'opposition de deux processus est une base conceptuelle pour les raisonnements sur les phénomènes de voie sèche étudiés par BERTHELOT, WURTZ ou FRIEDEL. En même temps, WILLIAMSON fait de l'image du « pêle-mêle » une représentation plus réaliste en suggérant l'idée d'un échange incessant de l'atome d'hydrogène dans des mécanismes chimiques. Les étapes réactionnelles prennent alors le statut d'un processus atomique associé à la notion de fréquence d'échange. Celle-ci donne une autre perspective à l'équilibre en tant qu'opposition de réactions. C'est pourquoi ces travaux de WILLIAMSON seront considérés par ses successeurs comme initiateurs d'une nouvelle approche (voir la page 302).

407. Sur l'écriture de la réaction entre l'iodure d'éthyle et l'éthanolate de potassium voir : [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. 8].

408. *Ibid.*, p. 14.

409. « L'amyle » désigne le radical C₅H₁₁ [*ibid.*, p. 14]. L'interprétation de WILLIAMSON permet par ailleurs de se démarquer de la théorie dite « du contact », en cours à cette époque, expliquant que la transformation de l'alcool en éther se fait par simple contact avec l'acide, raison pour laquelle ce dernier ne serait pas consommé [KLEIN 2003, p. 125]. Pour une analyse approfondie, voir la thèse d'E. ANTZOULATOS qui a traduit plusieurs passages de ce mémoire et du suivant, « Suggestions for the Dynamics of Chemistry derived from the Theory of Etherification » [ANTZOULATOS 2016, p. 414-420].

410. [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. 15]. Pour d'autres exemples, voir [*ibid.*, p. 15-16] et [ANTZOULATOS 2016, p. 417-418].

411. Cela figure dans un autre mémoire, « Suggestions for the Dynamics of Chemistry derived from the Theory of Etherification » [WILLIAMSON 1850-1856 (1902), p. sqq. 18]. Voir aussi les traductions dans [ANTZOULATOS 2016, p. 420].

V.3.3 États intermédiaires et critère de réactivité thermochimique

Deux concepts complètent l'ensemble caractéristique de cette mécanique chimique. À partir du moment où des séquences réactionnelles sont envisagées, l'idée d'un *intermédiaire* doit venir alimenter les raisonnements. De plus, la recherche d'un *critère* de possibilité d'une étape est indispensable à la réalisation d'une mécanique prédictive.

V.3.3.1 L'état isomérique du carbone comme exemple d'état transitoire

Lorsque BERTHELOT présente un appareil à tubes coaxiaux en 1869 (voir la page 197) pour étudier l'équilibre entre le sulfure de carbone et ses éléments, soufre et carbone, il a en vue un problème complémentaire à celui de l'équilibre, celui de l'existence de molécules intermédiaires. Le sulfure de carbone est particulier car il est formé avec absorption de chaleur alors que l'on peut l'obtenir par union directe des éléments, soufre et carbone, ce qui est rare selon BERTHELOT⁴¹². De plus, cette réaction est lente, comme celles concernant les *éthers*⁴¹³. Pour expliquer le caractère endothermique de la formation du sulfure de carbone, comme celle d'autres corps, l'acide cyanhydrique et l'acétylène par exemple, il pense que préalablement à la combinaison, le carbone subit un « changement isomérique » qui absorberait un très grand excédent de chaleur et que la combinaison proprement dite en libère, mais en quantité moindre⁴¹⁴. BERTHELOT envisage donc des suites de réactions faisant intervenir un intermédiaire et assorties d'un critère basé sur la chaleur absorbée. *L'état isomérique* du carbone lui permet plus généralement de se démarquer de la dissociation telle que la conçoit DEVILLE. Dans l'article « Théorie des corps pyrogénés », il affirme que la formation de carbone dans les décompositions pyrogénées ne doit pas être comprise comme la séparation d'un corps simple. Il y aurait au contraire formation progressive de « carbures goudronneux et bitumeux » aboutissant au charbon. Ce dernier n'est pas vraiment un corps simple mais un « carbure extrêmement condensé, extrêmement pauvre en hydrogène, à équivalent extrêmement élevé ». C'est un « état-limite » démontrant l'existence de plusieurs « états isomériques » du carbone⁴¹⁵. Il conclut alors sur une « théorie de décomposition des corps » soumis à la chaleur, théorie qui, de toute évidence, cherche à prendre le dessus sur la dissociation telle que la formule DEVILLE en la réduisant à un cas particulier. Pour ce faire, il distingue les réactions dans les gaz et celles impliquant un solide. Pour les corps simples obtenus par décomposition d'un gaz (cas de dissociation gazeuse), il y a un « équilibre variable entre les forces thermiques qui tendent à résoudre le composé en éléments, et les forces chimiques qui tendent à recombinaison ces mêmes éléments ». Possible entre deux températures limites, cet équilibre correspond, selon BERTHELOT, à ce que DEVILLE appelle la *dissociation*. Mais lorsque les corps dissociés sont à l'état solide, comme le carbone par exemple ou bien des oxydes métalliques, ils sont le produit d'une suite de « condensations successives » caractérisées par un autre type d'équilibre de forces⁴¹⁶. La représentation des transformations chimiques est donc très différente ici que dans celle des états dissociés. C'est une série de transformations successives qui conduit à des corps simples et qui passe par la formation de molécules intermédiaires.

412. BERTHELOT 1869b, p. 168.

413. *Ibid.*, p. 171.

414. [*ibid.*, p. sqq. 174]. Sur le terme *isomérisation**, voir le glossaire.

415. BERTHELOT 1866c, p. 475-476.

416. *Ibid.*, p. 479-480.

V.3.3.2 Critère thermochimique de possibilité d'une réaction

L'exemple précédent fait apparaître un critère de réactivité dépendant de la chaleur. L'utilisation des termes de « force thermique » lorsque la réaction globale absorbe de la chaleur et de « force chimique dans le cas contraire » montre que ce critère thermochimique joue un rôle proche de la force d'un processus détectée chez MALAGUTI (voir la page 218). La thermochimie de BERTHELOT prend alors essentiellement la signification d'une recherche d'un critère de réactivité sous forme d'une chaleur caractéristique de l'étape réactionnelle, aspect ressortant bien dans un article de 1866, « Théorie des corps pyrogénés » dans lequel une conclusion aborde les aspects calorifiques. BERTHELOT y donne le caractère thermique de chacune des trois réactions élémentaires intervenant dans les mécanismes complets. Pour la première, la « condensation polymérique », il y a en général dégagement de chaleur. La décomposition inverse se fait avec absorption de chaleur. La combinaison entre un carbure et l'hydrogène dégage de la chaleur et la décomposition inverse en absorbe. Il en est de même pour les combinaisons entre carbures de nature différente⁴¹⁷. Lorsque « deux mécanismes fonctionnent à la fois », le mot mécanisme correspondant cette fois à une étape, BERTHELOT explique que les effets thermiques se cumulent.

Ce type de réflexion est également résumé dans le mémoire de 1869, « Nouvelles recherches de thermochimie », où BERTHELOT annonce vouloir résumer différentes questions de thermochimie réalisées depuis les cinq dernières années. Il contient justement toute une partie sur les « équilibres pyrogénés », s'établissant entre « composés hydrocarbonés » sous l'action de la chaleur ou de l'étincelle électrique⁴¹⁸. Ce mémoire montre, de mon point de vue, que finalement, BERTHELOT est conduit à se tourner vers un critère de réactivité thermochimique à partir de 1864 parce que sa connaissance des réactions concernant la distillation de la houille et de ses goudrons lui indiquent que l'apport de chaleur doit être pris en compte. Comme, au même moment, DEVILLE impose son autorité en haute température avec la dissociation, BERTHELOT décide d'incorporer dans ses réflexions une démarche thermochimique déjà formalisée par le chimiste danois Julius THOMSEN (1826–1909) (voir les explications ci-après), d'autant plus que, nommé au Collège de France, il se doit d'aller plus avant dans la philosophie chimique. C'est donc une familiarité technique avec les hautes températures qui le décide à opposer à la chimie structurale naissante une option thermochimique et vraisemblablement pas, comme l'écrit Jean JACQUES, le besoin de trouver une « échappatoire » parce qu'il aurait été dépassé par la chimie structurale. En 1864, celle-ci n'a pas encore la force suffisante pour que BERTHELOT se sente dépassé⁴¹⁹.

BERTHELOT fait aussi une distinction très importante. Pour déclencher une « condensation polymérique », il faut parfois une élévation de température qui doit être comprise selon lui comme une « condition déterminante [mais non une] cause efficiente »⁴²⁰. La *cause efficiente* correspond au travail des forces chimiques qui libère de la chaleur, qui indique la possibilité de la réaction mais qui cependant doit parfois être déclenchée par une *condition déterminante*. D'autres conditions déterminantes existent, à savoir le « contact de divers agents (le chlorure

417. *Ibid.*, p. 474-475.

418. BERTHELOT 1869b, p. 5.

419. Cette interprétation de Jean JACQUES [JACQUES 1987, p. 134-135] est également discutée par E. ANTZOULATOS [ANTZOULATOS 2016, p. 270-273].

420. BERTHELOT 1866c, p. 472.

de zinc, acide sulfurique, etc.) »⁴²¹. Les mécanismes sont donc assortis de critères thermiques rendant possible chaque étape mais aussi d'éléments déclencheurs, éventuellement thermiques.

V.3.3.3 Le « travail chimique » comme substitut de l'affinité en chimie par voie humide

L'idée du critère thermochimique n'est pas une invention de BERTHELOT mais fait partie des idées circulant dans le contexte de la mutation épistémologique sur le *calorique*, désormais assimilé à un travail (voir la page 115). Passé transitoirement par une recherche d'interprétation en terme de polarités électriques dans les deux premières décennies du siècle⁴²², le questionnement sur l'affinité est remis dans la perspective des effets de la chaleur dans les années 1840. Il devient possible de parler d'un *travail chimique**, tendance qui se repère aussi dans les recherches de JOULE où l'« affinité-attraction » est remplacée par la notion de travail⁴²³.

Parallèlement à ces réflexions se développe à partir du début des années 1840 une catégorie de travaux basée sur des mesures de chaleurs de réaction. Il est historiquement bien établi qu'ils sont guidés à la fois par des objectifs analytiques et par la volonté de caractériser les affinités chimiques. C'est le cas des recherches de Germain HESS (1802–1850)⁴²⁴, tout comme celles de FAVRE et SILBERMAN (voir la page 120)⁴²⁵, concepteurs du *calorimètre à combustion vive** et d'un *calorimètre à mercure**. Les mesures de FAVRE et SILBERMANN mettent notamment en évidence en 1847 le dégagement de chaleur lors de la décomposition du protoxyde d'azote alors que la plupart des décompositions nécessitent un apport de chaleur⁴²⁶, observation qui posera question par la suite⁴²⁷. Cette pratique conduit aussi à l'abandon de la recherche d'affinités en tant qu'attractions entre corps au profit de la recherche de la force d'un processus chimique.

Les travaux les plus complets sur la question sont dus au chimiste danois Julius THOMSEN qui, à partir de 1851, entame des recherches destinées à mesurer les *forces chimiques* par la chaleur dégagée lors des réactions⁴²⁸. Il suppose que la perte de force chimique se traduit par l'apparition de chaleur, non considérée comme un fluide matériel⁴²⁹. Entre 1851 et 1854 ses

421. BERTHELOT 1866c, p. 473.

422. Voir dans le glossaire, l'entrée *affinité**, avec plusieurs références bibliographiques.

423. Émile VERDET explique ainsi dans une revue de travaux étrangers consacrée à MAYER et JOULE publiée en 1852 dans les *Annales de chimie et de physique*, que JOULE cherche à interpréter la chaleur chimique en l'assimilant au « travail mécanique développé par le rapprochement des atomes » plutôt qu'à la « force d'affinité » (cité par [VERDET 1852, p. 508]). J'ai développé cet aspect en section IV.1.2.

424. Voir l'analyse : [ANTZOULATOS 2016, p. 61-68]. Plus généralement, sur la thermochimie, se référer aussi à [MÉDARD et TACHOIRE 1994].

425. [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 71].

426. [*ibid.*, p. 75] et [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 106].

427. On l'a vu avec BERTHELOT : voir les pages 198 et 197.). DEVILLE en parle aussi dans ses leçons sur la dissociation

428. THOMSEN est inspiré par le physicien danois Ludvig COLDING (1815–1888) [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 88]. Sur l'ensemble de sa carrière, le succès des travaux de THOMSEN réside essentiellement dans un nombre considérable de mesures de chaleur de réaction qu'il a réalisées seul dans l'ensemble. La thermochimie est abordée par THOMSEN en deux temps, dont seul le premier nous intéresse ici. THOMSEN ne reviendra à ces questions thermochimiques qu'en 1866, une fois nommé professeur à l'Université de Copenhague. Entre-temps, il a fait un passage par l'industrie en s'occupant d'une usine de fabrication de soude [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 165]. Il est alors plutôt animé par la volonté de développer de nouveaux calorimètres précis et fiables, avec en particulier des techniques de voie sèche, pour des chaleurs de combustion notamment [ANTZOULATOS 2016, p. 105-107].

429. Voir des explications détaillées dans [*ibid.*, p. sqq. 92] et [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. sqq. 157].

travaux sont surtout fondés sur des expériences en solution aqueuse⁴³⁰ et son système d'explication repose sur l'idée que la chaleur de décomposition est de signe contraire à celle de la combinaison qui lui correspond, sur la [loi de HESS *](#) et sur des considérations sur les chaleurs de réactions entre corps composés analogues⁴³¹. Il énonce également le principe selon lequel « toute action simple ou complexe, de nature purement chimique, est accompagnée d'un dégagement de chaleur »⁴³² signifiant que toute transformation chimique conduit à un composé plus stable que les réactifs de départ et que le gain de stabilité se fait au détriment d'une libération de chaleur, qui peut être vue comme une perte de force chimique⁴³³. Dans le cas particulier des décompositions dégageant de la chaleur, on a affaire, pour THOMSEN, à une combinaison instable qui se sépare avec perte de chaleur afin de regagner de la stabilité⁴³⁴. Outre des expériences de voie humide, première différence avec la dissociation, il faut en souligner une deuxième : ce principe induit l'idée d'un processus « purement chimique » à distinguer des phénomènes physiques qui l'accompagnent⁴³⁵.

Le système élaboré par BERTHELOT entre 1864 et 1869, ressemble beaucoup à celui de THOMSEN. Tout d'abord en 1867, il énonce que « toute réaction chimique, capable de donner lieu à un dégagement notable de chaleur, se produit nécessairement et d'une manière directe » sous quelques conditions restrictives, notamment qu'elle démarre spontanément et à température ambiante⁴³⁶. Ce principe qui énonce qu'une réaction chimique se produira naturellement si elle dégage de la chaleur ressemble à celui de THOMSEN et va évoluer dans sa formulation jusqu'à être appelé [principe du travail maximum*](#) en 1875⁴³⁷. En 1869, BERTHELOT résume la question des causes du démarrage d'une réaction et discute l'existence de corps se formant avec absorption ou dégagement de chaleur en un système qui prend la forme suivante⁴³⁸ :

- Une combinaison à partir des corps simples se fait en principe avec dégagement de chaleur, soit une « perte d'énergie »⁴³⁹.
- La transformation réciproque, la décomposition du corps composé en corps simples, se fait avec absorption de chaleur.
- Il existe des combinaisons obtenue avec absorption de chaleur, et dont la décomposition se fait avec libération de chaleur.
- Dans ce dernier cas, l'absorption de chaleur correspond à un « travail effectué pour disposer [les] molécules suivant un arrangement particulier »⁴⁴⁰. Ce travail peut être apporté par « l'acte de l'illumination », « l'acte de l'électrisation », « l'acte de l'échauffement » ou bien la « seule influence du temps » permettant un « emmagasinement graduel de forces vives »⁴⁴¹. Généralement, ces combinaisons ne se font pas directement.
- Les combinaisons *normales* (formées avec dégagement de chaleur) ne nécessitent pas

430. Voir, dans le glossaire, l'entrée [système thermochimique de THOMSEN *](#).

431. Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 97]. Des résultats de FAVRE et SILBERMANN notamment, sont repris.

432. Cité dans : [ibid., p. 104]

433. Ibid., p. 102-103.

434. THOMSEN interprète cette force chimique en termes de mouvement circulaire des molécules. Voir l'analyse : [ibid., p. 98-99].

435. Ibid., p. 104.

436. Principe cité et commenté dans : [ibid., p. 298-299].

437. Je précise cette évolution à la fin du paragraphe.

438. Résumé dans la publication « Nouvelles recherches de thermochimie » [BERTHELOT 1869b].

439. Ibid., p. 7.

440. L'image donnée étant celle d'un ressort bandé auquel on a communiqué de l'énergie qu'il est capable de restituer [ibid., p. 8].

441. Ibid., p. 13-14.

de travail accompli par un « agent extérieur ». Il leur faut cependant parfois un « agent auxiliaire » pour se déclencher, qui peut être : la chaleur, la lumière, l'électricité *etc.* Ce travail de l'agent auxiliaire représente une quantité minime, tout comme la « main de l'enfant » suffit pour déclencher la chute d'un rocher. BERTHELOT l'appelle la « cause déterminante », différente de la « cause efficiente » représentée par le travail des forces chimiques⁴⁴².

Ces règles seront développées jusqu'à la fin des années 1870 suite au programme d'expériences calorimétriques. Le **principe du travail maximum*** notamment est nommé ainsi en 1875, après avoir été énoncé en 1873 sous la forme suivante :

Tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur⁴⁴³.

La parenté entre le système de BERTHELOT et celui de THOMSEN montre donc qu'un cadre conceptuel élaboré dans le domaine de la chimie par voie humide préexiste et que BERTHELOT s'en inspire dans les années 1860 pour énoncer les faits de voie sèche concernant les carbures pyrogénés⁴⁴⁴.

V.3.4 Une analogie avec la chimie des sels rendue efficace par le stade épistémique plus avancé de cette dernière

V.3.4.1 La recherche de grandeurs correspondant à l'évolution temporelle ou à des « flux » : une différence avec l'approche de la dissociation

Dans les travaux de voie sèche des laboratoires de BERTHELOT ou WURTZ, les concepts sont donc directement empruntés à la chimie des sels et à la voie humide car ils conviennent mieux aux objets techno-scientifiques tels que les carbures pyrogénés ou les corps organiques. Ils correspondent à l'adaptation d'un cadre conceptuel plus ancien que celui de la dissociation. Une première conséquence est que l'approche des pharmaco-chimistes est principalement axée sur la description de la marche de réaction en fonction du temps et la mesure de taux d'avancement, aspects peu pris en compte dans les travaux de dissociation. Elle s'appuie également sur des notions entrant principalement dans la catégorie de *flux*, c'est-à-dire de quantités circulant et quantifiables sous formes de débits, c'est-à-dire de grandeurs circulant par unité de temps, par exemple des flux de chaleur échangés ou l'action d'un flux lumineux. On trouve par conséquent chez les pharmaciens des appareils particuliers comme ce montage permettant de « mesurer la force chimique contenue dans la lumière du soleil » par le pharmacien Eugène MARCHAND, propriétaire d'une pharmacie à Fécamp⁴⁴⁵. Présenté en 1873, il est basé sur le déclenchement d'une suite de réaction dans une solution aqueuse exposée à la lumière⁴⁴⁶.

442. [BERTHELOT 1869b, p. 11]. J'ai déjà signalé cette distinction (voir la page 230).

443. Cité dans [ANTZOULATOS 2016, p. 340] puis réexposé et nommé en 1875 [*ibid.*, p. 350]. Le tout est rassemblé dans l'*Essai de mécanique chimique fondé sur la thermo-chimie* publié en 1879 [BERTHELOT 1879a].

444. Dans les années 1860 cependant, THOMSEN prend des distances avec son principe de dégagement de chaleur et se tourne plus tard vers des questions de structures de molécules organiques à partir de 1882 [ANTZOULATOS 2016, p. 117] et [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 176].

445. SOUSSAN 2000.

446. MARCHAND 1873.

BERTHELOT commente d'ailleurs ce travail avec beaucoup de sévérité en lui reprochant une erreur d'interprétation basée sur le fait que dans ce cas, la lumière n'est pas la « cause efficiente » mais simplement un « agent provocateur »⁴⁴⁷. Il affirme « qu'entre le travail de la lumière, qui détermine la combinaison, et la chaleur totale dégagée par celle-ci, il n'existe pas plus de relation qu'entre le travail de la main qui ouvre le robinet d'un réservoir et le poids de l'eau qui s'échappe ensuite du réservoir »⁴⁴⁸.

La complexité des mélanges nécessite d'avoir recours au mécanisme, au suivi temporel de l'apparition des différentes espèces et à l'idée d'un équilibre entre réactions qui s'opposent. En minéro-métallurgie de haute température à l'inverse, la circulation rapide des gaz, la rapidité des réactions et la moindre complexité des mélanges implique de chercher à caractériser plutôt l'état du mélange en fonction de la température. Les objets techno-scientifiques étudiés sont donc en correspondance avec des cadres conceptuels adaptés et le raccordement entre ces derniers pose parfois problème quant on passe d'un groupe de chimistes à un autre. L'appareillage est alors lui aussi adapté à ces objets et ces concepts mais il circule néanmoins entre les groupes soit parce qu'il apporte de nouvelles situations expérimentales, soit parce qu'il sert de support à des controverses et débats.

V.3.4.2 Début d'un formalisme pour la voie humide (1850 à 1862)

Un autre caractère de cette mécanique chimique est qu'elle bénéficie de représentations mathématiques commençant à se développer en voie humide, ce qui lui donne un aspect plus « théorique » même s'il n'y a pas à ce moment de théorie complètement structurée mais seulement des éléments de formalisme mathématique.

Le formalisme pour les équilibres étherés de BERTHELOT Un mémoire complémentaire de 1862 uniquement rédigé par BERTHELOT, « Essai d'une théorie sur la formation des éthers » illustre cette situation en proposant d'établir une « loi théorique » et de « poursuivre une hypothèse à laquelle on est conduit tout naturellement par l'étude des phénomènes » afin de compléter les autres mémoires sur les éthers qui se sont, d'après lui, bornés à « observer les faits observés »⁴⁴⁹. Le format de l'article est calqué sur le schéma d'une démonstration mathématique s'appuyant sur un postulat de départ dont je vais montrer qu'il ressemble à une étude antérieure du chimiste allemand Ludwig WILHELMY à propos d'une réaction empruntée à la biologie. Le temps est noté x et les quantités d'acide et d'alcool consommées, $A.y$ et $B.y$, y désignant la fraction ayant réagi. BERTHELOT écrit ensuite qu'il reste donc les masses $A(1 - y)$ et $B(1 - y)$ dont l'« action sera d'autant moins énergique que y sera grand ». Cette affirmation n'est justifiée que dans un deuxième temps mais exprime l'idée que les quantités restantes exercent une force de réaction. À partir de la constatation expérimentale de l'existence d'une limite de réaction, il écrit ensuite que, quand y atteint la valeur limite l , l'action devient nulle. Cela se justifie par le fait que « la présence de l'eau qui a été formée aux dépens de la partie étherifiée, [...] tend à exercer une action décomposante, en sens inverse de la combinaison ».

447. [BERTHELOT 1873]. Sur cette distinction voir la page 230. La « cause efficiente » correspond au travail des forces chimiques susceptible de produire la réaction tandis que la « cause déterminante » est ce qui peut déclencher une réaction, un échauffement préalable par exemple. Ces termes sont définis dans [BERTHELOT 1869b, p. 11].

448. BERTHELOT 1873, p. 403.

449. BERTHELOT 1862a, p. 110-111.

Par conséquent, il faut pour BERTHELOT « admettre » la formule :

$$dy = K \cdot \left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 \cdot dx \quad (\text{V.1})$$

Dans cette formule, dy désigne le petit accroissement de y se produisant pendant l'intervalle de temps dx et K représentant une constante dépendant de la nature des liquides et de la température. La diminution progressive de la quantité consommée par intervalle de temps jusqu'à atteindre une valeur nulle quand $y = l$ est ainsi traduite mathématiquement.

La justification repose sur la définition d'une « quantité disposée à agir », également appelée « masse active » et s'écrivant $A \cdot \left(1 - \frac{y}{l}\right)$ pour l'alcool et $B \cdot \left(1 - \frac{y}{l}\right)$ pour l'acide. Ainsi la formule V.1 exprime que la « quantité d'éther produite à chaque instant est proportionnelle au produit des masses actives qui sont en présence ». La démonstration de cette définition de la « masse active » est intéressante à analyser car elle montre que BERTHELOT, à ce moment, au début des années 1860, raisonne en termes de forces de processus qui s'opposent. Il commence par affirmer que « la portion déjà combinée peut neutraliser à chaque instant une portion des liquides non encore altérés et cette portion est naturellement proportionnelle à la quantité d'éther déjà formée »⁴⁵⁰. « Neutraliser » signifie que des quantités « empêchent entre elles toute action ultérieure ». Une fois l'équilibre atteint, les quantités ayant réagi Al et Bl « neutralisent » les quantités restantes $A(1 - l)$ et $B(1 - l)$. Par proportionnalité, toute quantité ayant réagi Ay pourrait donc être « neutralisée » par une quantité Az restante dans le rapport :

$$\frac{l}{1 - l} = \frac{y}{z}$$

De cette relation, BERTHELOT déduit par un court développement calculatoire⁴⁵¹ que, lorsque la quantité d'acide ayant réagi est Ay , la quantité « disposée à agir », ou « masse active » est $A(1 - \frac{y}{l})$. L'expression « masse active », arrive de but en blanc dans la démonstration de BERTHELOT comme si le terme était utilisé de manière courante chez les chimistes qui travaillent sur des systèmes en voie humide. C'est un terme inspiré de la **masse chimique*** de BERTHOLLET⁴⁵².

La mathématisation des évolutions temporelles en chimie par voie humide (1850) Les éléments de formalisme qu'utilise BERTHELOT peuvent être identifiés dans des travaux antérieurs de voie humide, notamment une publication de 1850 par Ludwig WILHELMY, dans les *Poggendorff's Annalen der Physik und Chemie*, « Sur la loi d'après laquelle se produit l'action des acides sur le sucre de canne » [traduction libre]⁴⁵³. La question de la transformation

450. Pour ces citations, voir : [BERTHELOT 1862a, p. 111-112].

451. Voir : [ibid., p. 112].

452. Par la suite, BERTHELOT suppose que la constante K peut s'exprimer par le produit de trois termes, m (fonction de la température), μ (spécifique de l'acide) et ν (spécifique de l'alcool), intègre l'équation et détermine les coefficients à partir d'une donnée numérique d'une expérience d'étherification d'acide acétique à 100 °C. L'équation intégrée est : $1 = \left(\frac{m\nu}{l}x + 1\right)\left(1 - \frac{y}{l}\right)$. Numériquement : $1 = (0,17x + 1)(1 - 0,015y)$ [ibid., p. 114] puis une autre, entre 6 et 9 °C et à 85 °C, 170 °C. L'accord de ces courbes avec les courbes expérimentales valide la démonstration par une « expression numérique très approchée du phénomène » en tenant compte, remarque importante, « des erreurs d'expérience » et « des circonstances accessoires négligées » [ibid., p. 116]. Suivent plusieurs autres exploitations de l'expression mathématiques des courbes.

453. [WILHELMY 1850]. Le titre en allemand est : « Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet ». On en trouve des extraits traduits en anglais dans [LEICESTER et KLICKSTEIN

des sucres en milieu acide fait l'objet de plusieurs travaux dans la première moitié du XIX^e siècle, en relation avec le pouvoir rotatoire des solutions et la transformation de l'amidon en sucres⁴⁵⁴. En France, à partir de 1833, BIOT, professeur de physique mathématique au Collège de France⁴⁵⁵, avec l'aide de Jean-François PERSOZ, préparateur dans la même institution, étudie par exemple la variation du pouvoir rotatoire dans le temps d'une solution de saccharose en milieu acide. Ce pouvoir évolue et passe d'une déviation à droite à une déviation à gauche, traduisant l'apparition d'autres sucres, ce que BIOT dénomme « inversion » du saccharose⁴⁵⁶. Il publie notamment ensuite avec le directeur de la Pharmacie centrale Eugène SOUBEIRAN en 1842 un mémoire dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, « Recherches expérimentales sur les produits sucrés du maïs », que cite WILHELMY. SOUBEIRAN lui apporte une aide pour les procédés d'extraction des sucres. Au départ, il s'agit donc d'études sur un objet intéressant les pharmaco-chimistes. Sur le plan technique, la mesure du pouvoir rotatoire, procédure expérimentale nouvelle dans la première moitié du XIX^e siècle, permet de suivre une réaction sans faire d'échantillonnage et donc, sans la perturber (voir la page 118)⁴⁵⁷. WILHELMY, né à Stargard en Poméranie, est justement venu à la chimie après un apprentissage en pharmacie, après quoi il a poursuivi des études de chimie et de physique à partir de 1843 dans les universités de Berlin, Giessen puis Heidelberg. Il collabore également avec RÉGNAULT au Collège de France et n'a qu'une brève carrière scientifique entre 1849 et 1854 durant laquelle il aborde aussi les questions de la capillarité et de l'équivalence entre la chaleur et le travail. L'article dont il est question ici a été écrit alors qu'il est à Heidelberg⁴⁵⁸.

La décomposition en milieu acide du saccharose provenant du sucre de canne produit du glucose et du fructose (appelés sucres de fruits)⁴⁵⁹. Pour formaliser la marche de la décomposition, WILHELMY utilise une dérivée mathématique exprimant la perte de sucre pendant un intervalle de temps élémentaire dT qu'il suppose proportionnelle à la quantité restante et à la composition en acide :

$$-\frac{dZ}{dT} = MZS \quad (\text{V.2})$$

Z représente un angle proportionnel à la quantité de saccharose restante à un instant donné dans un volume fixé. S désigne la concentration en acide et M est défini comme « la valeur moyenne de l'infiniment petite quantité d'unité de sucre ayant changé pendant la durée élémentaire [c'est-à-dire dT] par l'action de l'acide présent » [traduction libre]⁴⁶⁰. M désigne finalement un facteur de proportionnalité. WILHELMY n'employant pas le terme de *vitesse* à propos de cette dérivée mais plutôt celui de « perte de sucre », ce formalisme n'apparaît pas comme une mathématisation du concept de vitesse à ce moment, mais seulement comme la mathématisation de la marche de la décomposition. Par intégration entre l'instant initial et un

1963, p. 396-400].

454. En 1812, Gottlieb S. KIRCHHOF constate que l'amidon chauffé en présence d'acide est transformé en sucre. En 1814, il fait la même constatation avec, cette fois, de l'amidon en présence d'extrait de blé. En 1833, Anselme PAYEN et Jean-François PERSOZ (1805–1868) montrent qu'un extrait du malt permet de transformer l'amidon en sucre. Ils appellent « diastase » cette substance [BAUDET 2004, p. 298].

455. Sur BIOT : [POIRIER 2011].

456. *Ibid.*, p. 136-139.

457. BIOT est souvent cité dans l'article, par exemple : [WILHELMY 1850, p. 409].

458. Voir le titre de la publication : [*ibid.*].

459. LEICESTER et KLICKSTEIN 1963, p. 396-397.

460. « The mean value of the infinitely small amount of sugar units which are changed during the time element by the action of the acid present » [*ibid.*, p. 397]. Cette phrase en anglais est elle-même traduite de l'allemand [WILHELMY 1850, p. 418].

instant quelconque T, il obtient l'équation V.3.

$$\log Z_0 - \log Z = MST \quad (\text{V.3})$$

Après avoir expliqué précisément par quel calcul il déduit la grandeur Z de la mesure du pouvoir rotatoire et comment tenir compte des variations de températures⁴⁶¹, il montre la correspondance de la formule V.3 avec les mesures expérimentales en présentant ses résultats sous forme de tableaux. Celui présenté en figure V.19 montre par exemple la détermination de M à différents instants dans une expérience impliquant du sucre mélangé à de l'acide nitrique et de l'eau dans un tube maintenu aux environs de 15°C. Il permet de conclure que la grandeur M est une constante⁴⁶².

$$M = \frac{\log Z_0 - \log Z}{T} \cdot \frac{1}{3}$$

so erhält man folgende Werthe:

$M = 0,0204467 \cdot \frac{1}{3}$	($t = 15^{\circ},5$)
$M = 0,0197215$	»
$M = 0,0204460$	»
$M = 0,0195529$	»
$M = 0,0204748$	»
$M = 0,0214880$	»
$M = 0,0226069$	»
$M = 0,0213903$	»
$M = 0,0210030$	»
$M = 0,0202667$	»
$M = 0,0241737$	»
$M = 0,0240091$	»
$M = 0,0252094$	» $t = 18^{\circ}$ (Maximum der Temperatur)
$M = 0,0244242$	»
$M = 0,0192418$	»
$M = 0,0210170$	»
$M = 0,0175614$	»
$M = 0,0142906$	» $t = 14^{\circ},5$.

FIGURE V.19 – Exemple d'un tableau de mesure dans l'étude de WILHELMY sur les sucres [WILHELMY 1850, p. 427]

Parallèlement aux évolutions en chimie des sels analysées précédemment (voir la page 215), un type de représentation fondé sur la mathématisation de l'évolution temporelle se met donc en place dans le domaine de la chimie par voie humide et sur des questions intéressant les pharmaco-chimistes. Je pense que l'utilisation de courbes d'évolutions temporelles dans des études des années 1850 en chimie des sels, comme celles de MALAGUTI (voir la page 218), ont à voir avec ce nouveau regard. Plusieurs travaux poursuivent cette direction entre 1862 et 1867 dont les plus connus sont ceux des norvégiens GULDBERG et WAAGE.

461. On peut consulter : [WILHELMY 1850, p. 426]. La formule donnée est : $Z = Z_0 - \frac{Z_0 - D}{1 + \mu}$. Z et Z_0 sont homogène à des angles dans ce calcul mais correspondent respectivement à la quantité de saccharose restante et la quantité initiale, grandeurs auxquelles ils sont proportionnels d'après la loi de BIOT*. Z n'est pas mesurable. La grandeur mesurée est D (Drehung), l'angle de déviation. μ correspond au rapport de l'angle de déviation final (à gauche) sur l'angle de départ (à droite). Il est de l'ordre de 0,38.

462. [ibid., p. 425-427] et [LEICESTER et KLICKSTEIN 1963, p. 398-399].

V.3.4.3 La loi d'action des masses de GULDBERG et WAAGE : mathématisation de l'équilibre de forces (1862-1867)

À partir de 1864, les deux savants norvégiens, Cato Maximilian GULDBERG, chimiste et mathématicien, et Peter WAAGE (1803–1900), minéralogiste et chimiste, publient une série de travaux débutés en 1862 sur les équilibres⁴⁶³ et opérant une synthèse entre la chimie des sels et les résultats de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES sur les *éthers*, nouveau point de rencontre entre les deux sujets⁴⁶⁴. Les mesures des deux chimistes français sont utilisées dans la première publication de GULDBERG et WAAGE présentée devant l'Académie des sciences et des lettres de Christiana⁴⁶⁵, puis également dans les autres⁴⁶⁶. Simultanément, en Angleterre, un binôme analogue par sa composition, avec un chimiste, Augustus Vernon HARCOURT (1834–1919), et un mathématicien, William ESSON (1838–1916), établit des résultats très ressemblants, preuve de l'enjeu de la mathématisation de la mécanique chimique en voie humide à ce moment⁴⁶⁷.

Dans la première publication de mars 1864, GULDBERG et WAAGE considèrent qu'un équilibre est le résultat de l'égalité entre deux forces caractéristiques de deux réactions qui s'opposent. Ils font également une distinction entre « réaction simple » et « réaction composée » en envisageant l'idée d'une « séquence réactionnelle »⁴⁶⁸. L'équilibre s'explique par l'existence de forces agissant en même temps. Ces forces sont proportionnelles soit aux masses présentes soit aux masses divisées par le volume, élevées à une puissance (voir l'équation V.4 pour la forme faisant intervenir les volumes)⁴⁶⁹. Elle est donc nommée **loi d'action des masses***, en reprenant la dénomination de BERTHOLLET mais en donnant une signification différente à cette **action des masses*** qui ici, détermine la force d'un processus chimique. Dans une autre publication du 19 mai 1864⁴⁷⁰, seule la deuxième, dite « loi des volumes » est retenue. Elle prend la forme suivante :

$$\alpha \cdot \left[\frac{(p-x)}{V} \right]^a \cdot \left[\frac{(q-x)}{V} \right]^b = \alpha' \cdot \left[\frac{(p'+x)}{V} \right]^{a'} \cdot \left[\frac{(q'+x)}{V} \right]^{b'} \quad (\text{V.4})$$

où p, q, p', q' désignent les quantités des deux réactifs et des deux produits initiales, x la quantité consommée et α , α' , a, b, a' et b' des coefficients propres à chaque espèce déterminables par l'expérience. Pour éviter toute lecture téléologique se référant à la loi d'action des masses enseignée actuellement il faut insister sur le fait que les coefficients a, b, a' et b' n'ont rien à voir avec la stœchiométrie de la réaction⁴⁷¹. Dans une autre publication de l'été 1864⁴⁷², ils complètent ce formalisme avec le concept de vitesse de la manière suivante :

463. PETER et WAAGE se rencontrent à l'Université de Christiana et deviennent frères par alliance en se mariant chacun à l'une des filles d'un ministre (Hans RIDDERVOLD) [ANTZOULATOS 2016, p. 434].

464. Il s'agit principalement de réactions entre sulfates et carbonates de potassium et de baryum [LUND 1965, p. 548]. Par exemple : le sulfate de baryum (insoluble) sur le carbonate de potassium donnant le carbonate de baryum (insoluble) et le sulfate de potassium ; l'acide silicique sur la soude [ANTZOULATOS 2016, p. 434-438].

465. Maintenant Oslo.

466. Cette première publication paraît dans *Forhandlinger : Videnskabs-Selskabet I Christiana*. Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 437]. Complément de référence donné dans [LUND 1965] : *Mat. Naturv. Kl.*, p. 35.

467. Voir : [KING 1981, p. 74]. Les travaux sont menés à Oxford et sont basés sur des réactions entre le permanganate de potassium et l'acide oxalique en milieu acide.

468. Expressions traduites librement des termes anglais « simple reaction », « composite reaction » et « reaction sequence » donnés par E.-W. LUND dans [LUND 1965, p. 548].

469. ANTZOULATOS 2016, p. 435.

470. Parue dans *Les Mondes*, 12, 107-113 (1864), cité par : [LUND 1965, p. 549].

471. *Ibid.*, p. 549.

472. Cette publication est signalée par LUND mais malheureusement non citée [*ibid.*, p. 549].

- Dans un premier temps ils supposent deux corps A et B réagissant entre eux et donnant deux autres corps A' et B', ces derniers n'étant pas susceptibles de réagir pour redonner A et B (aucune quantité de A' et B' n'est présente au départ). Dans ce cas, la vitesse de réaction sera donnée par :

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot [(p - x)]^a \cdot [(q - x)]^b \quad (V.5)$$

où v désigne la vitesse de réaction définie comme la dérivée par rapport au temps de la quantité transformée. Nous reconnaissons le formalisme de WILHELMY en 1850, repris par BERTHELOT en 1862 (voir la page 233).

- Dans un deuxième temps, ils envisagent que les corps A' et B' puissent réagir pour redonner A et B selon une force égale à $\alpha \cdot x^n$. La vitesse globale de réaction est alors déterminée par une différence de forces⁴⁷⁴ :

$$v = \frac{dx}{dt} = k \cdot [(p - x)]^a \cdot [(q - x)]^b - \alpha \cdot x^n \quad (V.6)$$

En 1867, dans un autre mémoire écrit en français, « Études sur les affinités chimiques »⁴⁷⁵, ils changent encore de formulation en distinguant des forces primaires et des forces secondaires, ces dernières étant susceptibles de se produire entre toutes les espèces présentes⁴⁷⁶ et énoncent la notion de « réaction idéale » dans laquelle les forces secondaires sont négligeables. La concentration massique est dénommée *masse active** et correspond à la définition $p = \frac{(P-x)}{V}$ pour le réactif A⁴⁷⁷. La relation d'équilibre, dans le cas le plus simple, devient alors :

$$kpq = kp'q' \quad (V.7)$$

Il n'y a plus d'exposant dans cette formule, ce qui semblerait correspondre d'après les historiens qui ont analysé ce mémoire à l'expression la plus simple de la force si on néglige les forces secondaires, la possibilité de rajouter des exposants demeurant⁴⁷⁸. Pour les expériences d'estérification des formules dans lesquelles les forces secondaires ne sont pas négligeables sont données. Dans ce cas, chaque processus est affecté d'une force T ou T' ⁴⁷⁹. Le principe de

473. Cette formule reproduite dans [LUND 1965] ne comporte pas le volume. Je ne sais pas s'il s'agit d'une erreur ou si la publication originale n'en contient pas non plus. D'après le système développé dans la publication suivante, il serait logique que le volume y figure.

474. [ibid., p. 549]. E. ANTZOULATOS montre que le caractère simultané des deux réactions n'est à ce moment qu'apparent pour GULDBERG et WAAGE [ANTZOULATOS 2016, p. 435].

475. Référence : Christiana, 1867, OSTWALD *Klassiker* donnée par [LUND 1965].

476. Par ailleurs elles peuvent ralentir ou accélérer la réaction.

477. Vu cette définition, on se demande si la formules V.5 ne devraient pas contenir le volume.

478. J'emprunte cette équation à l'analyse du mémoire dans [LUND 1965, p. 549]. Dans l'article [KING 1981, p. 74] en revanche, portant plus spécialement sur les travaux des anglais HARCOURT et ESSON, des exposants sont donnés. D'après les analyses de [GOUPIL 1986, p. 357] et [ANTZOULATOS 2016, p. 442, 445], le retrait des exposants correspondrait à l'expression la plus simple, en négligeant les forces secondaires, mais la question demeure pour GULDBERG et WAAGE de les conserver ou non.

479. Elles ont la forme mathématique d'une somme. Par exemple, pour deux réactifs A et B comprenant dans leur « sphère d'action » d'autres corps X, Y ou Z, la force totale T s'écrit : $T = kpq + apX + bqX + cXY...$ L'ensemble des couples possibles est donc pris en compte pour l'écriture totale de la force. Exemple exposé dans [ibid., p. 443]. Autres explications dans [LUND 1965, p. 549] et [GOUPIL 1986, p. 356].

proportionnalité de la vitesse à la force totale est énoncé à nouveau avec une écriture du type :

$$v = \frac{dx}{dt} = \phi \cdot (T - T') \quad (\text{V.8})$$

Ce mémoire de 1867 présente ensuite dans une deuxième partie deux groupes d'expériences, l'un concernant l'action d'un sel insoluble, le sulfate de baryte, sur un sel soluble, le carbonate de potasse, et l'autre concernant l'action d'acides sur des métaux. La présentation des résultats ressemble beaucoup à celle de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES (voir la page 221). Elle consiste à tester isolément plusieurs facteurs, les masses, la température et la présence de corps étrangers, sur l'allure de la courbe représentant la quantité de sel formé en fonction du temps⁴⁸⁰. D'après E. ANTZOULATOS, la détermination complète des coefficients présentés dans le préliminaire théorique n'aboutit pas complètement mais GULDBERG et WAAGE considèrent avoir « signalé une théorie générale des réactions chimiques [montrant que] l'état d'équilibre a lieu entre les forces opposées [et permettant d'] éclaircir la théorie de la statique chimique »⁴⁸¹. Cette *loi d'action des masses** ne correspond pas à l'application d'une théorie complète mais à un formalisme obtenu par essais/erreurs à partir de l'idée de l'opposition entre forces. Il faut par ailleurs constater le parallélisme entre les binômes GULDBERG/WAAGE et HARCOURT/ESSON constitués chacun d'un professeur de chimie et de mathématiques et qui indique la volonté d'associer les deux disciplines. Cette recherche poursuit donc la construction de l'objet épistémique « sel » en le détachant encore plus de son contexte technique. Mais il faut souligner ses limites en constatant que le formalisme s'applique principalement au cas des *déplacements doubles** en voie humide et passe deuxièmement par beaucoup d'expressions mathématiques différentes, ce qui n'en fait pas une véritable « théorie ». Néanmoins ces premières versions mathématisées de la *loi d'action des masses** vont constituer le modèle de lois plus générales recherchées dans les années 1870 à la fois en voie humide et en voie sèche, en concurrence avec les lois de la dissociation⁴⁸².

V.3.4.4 Des divergences méthodologiques apparentes avec l'approche de la dissociation liées à la plus grande ancienneté du cadre conceptuel

Un point commun détecté entre ces groupes pharmaco-chimiques est une tendance à rédiger des raisonnements plus déductifs voire plus mathématiques que ceux de DEVILLE qui privilégie quant à lui la *méthode expérimentale*. Par exemple dans l'« Essai d'une théorie sur la formation des éthers »⁴⁸³, la rhétorique de BERTHELOT prend la forme d'une démonstration mathématique avec un démarrage en forme de prémisses puis une déduction logique des conséquences de celles-ci : « considérons un système liquide, homogène, maintenu à une température constante et formé, à l'origine, par des équivalents égaux, A et B, d'acide et d'alcool. Cherchons suivant quelle loi les réactions qui produisent l'éther vont s'accomplir »⁴⁸⁴. Un autre exemple de cet effet de style chez BERTHELOT figure en 1869 dans le mémoire « Nouvelles re-

480. Pour quelques exemples commentés, voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 445-448].

481. Cité dans : [ibid., p. 448]. Ce type de formule sera utilisé par THOMSEN en 1869 et cité par August HORSTMANN (1842–1929) en 1873 au cours de ces travaux sur les équilibres sous l'angle thermodynamique (voir la page 367). VAN'T HOFF utilise aussi cette représentation en 1877 pour traiter les vitesses de formation des esters [LUND 1965, p. 550].

482. Ce sera l'objet de la deuxième partie.

483. BERTHELOT 1862a.

484. Ibid., p. 111.

cherches de thermochimie » à propos du sulfure de carbone mais avec cette fois un attachement à « l'induction » logique (voir la page 197)⁴⁸⁵. Le raisonnement est présenté sous forme de petits paragraphes numérotés qui s'enchaînent par un lien logique d'induction. Par exemple, pour le carbone isomérique, il écrit : « de là résulte une nouvelle induction ; il est probable que dans ces réactions, la combinaison proprement dite est précédée par un changement isomérique spécial dans l'état du carbone »⁴⁸⁶. Dans les publications de BERTHELOT, il y a souvent une référence aux mathématiques et l'utilisation fréquente du terme *théorie*. On trouve un cas de présentation similaire dans la publication « Théorie sur les corps pyrogénés » de 1866 que j'ai analysée en page 229 où il classe l'ensemble des réactions des hydrocarbures en trois catégories⁴⁸⁷. Dans ses écrits, il se présente donc moins comme un simple découvreur de faits que DEVILLE mais a la volonté au contraire de construire des systèmes explicatifs complets, des « théories ». De même, la mécanique chimique au laboratoire de WURTZ s'inscrit dans l'ensemble de la chimie structurale d'allure plus déductive que les travaux de DEVILLE.

Une première explication pourrait reposer sur le fait que BERTHELOT et WURTZ sont tous deux attachés à l'idée d'une science structurante pour la société, placée au dessus des applications pratiques et qui se doit donc de prendre une forme déductive partant de principes initiaux et évitant de s'adosser aux faits comme le préconise DEVILLE (voir la page 152). Ces deux chimistes affichent par ailleurs moins que DEVILLE et les professeurs des Mines un intérêt pour l'industrie. Même si WURTZ est présent dans les jurys d'expositions universelles et s'y montre concerné par les nouveautés techniques avec par exemple, en 1873, un rapport sur les matières colorantes à l'Exposition universelle de Vienne, il défend essentiellement une conception de la science comme fer de lance du progrès de la société illustrée par son implication dans la création de l'[Association française pour l'avancement des sciences \(AFAS\)*](#) en 1872, destinée à faire de la science un facteur de progrès industriel et social, dont la devise est « Par la science, pour la patrie »⁴⁸⁸. Dans cette approche, la science ne vient pas de la technique mais doit la dominer et la stimuler⁴⁸⁹. Selon l'analyse de Danielle FAUQUE, cela vaut d'ailleurs à WURTZ d'être moins entendu par le ministère de l'Instruction publique par rapport à un chimiste comme FRÉMY, qui affiche l'objectif de former des techniciens pour l'industrie⁴⁹⁰. BERTHELOT quant à lui est philosophiquement engagé pour une science en tant que référence spirituelle et méthodologique, susceptible d'organiser et de modifier en profondeur la société, position qualifiable de « scientifique »⁴⁹¹. Ce positionnement philosophique pourrait donc expliquer une rhétorique plus déductive.

Mais, de même que je suis arrivé à la conclusion qu'il fallait examiner séparément l'activité de recherche de DEVILLE et ce qu'il affiche dans ses *Leçons sur la dissociation devant la SCP** (voir la page 156), je pense qu'il faut analyser les publications de BERTHELOT et WURTZ en y repérant ce qui peut relever d'un affichage philosophique et qui ne correspond pas forcément au déroulement logique des recherches. Selon moi, en prenant une allure déductive, leurs écrits

485. BERTHELOT 1869b.

486. *Ibid.*, p. 174.

487. BERTHELOT 1866c.

488. [PIGEARD-MICAULT 2008, p. 546].

489. FRIEDEL, dans sa notice biographique, donne un aperçu de cette conception en résumant un discours de WURTZ au congrès de Lille de l'[AFAS*](#) dans lequel il assigne à la science un but de recherche de vérité pour le progrès de la civilisation [FRIEDEL 1885, p. 64].

490. FAUQUE 2005, p. 526.

491. Voir la discussion d'E. ANTZOULATOS [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 180].

permettent de camper leurs travaux dans une vision de la science structurante pour la société. Mais ce qui donne vraiment la possibilité de développer des raisonnements plus déductifs que ceux de la minéro-métallurgie, c'est le caractère plus ancien du cadre conceptuel de la chimie des sels, assortis d'éléments de formalisme débutants, car l'objet d'étude « équilibre chimique » est à plus grande distance des objets techno-scientifiques le sous-tendant. Il est donc plus facile de le transposer à la voie sèche en adoptant un ton démonstratif que dans le cas de la dissociation en très haute température, terrain inconnu encore à défricher. Quant à la méthodologie de BERTHELOT pour les *éthers*, consistant à donner des équations mathématiques par combinaison d'une démonstration et de résultats expérimentaux et à s'assurer qu'il y a concordance entre ces équations et les courbes expérimentales, elle convient mieux à des objets étudiés depuis près de quarante ans, à savoir les *éthers* vus comme des analogues des sels, qu'à des gaz portés à très haute température.

Dans le fond, beaucoup de points communs existent entre DEVILLE, BERTHELOT et WURTZ dans la manière d'organiser les travaux de laboratoire. BERTHELOT est plus proche de l'industrie que ce qu'il ne laisse transparaître dans ses écrits car il va aussi y chercher des questions chimiques (voir la page 136), comme DEVILLE dans la métallurgie. Mais il le dit moins. Par ailleurs BERTHELOT et WURTZ utilisent dans leurs recherches des schémas logiques analogues à ceux identifiés chez DEVILLE (voir la page 181). On détecte très souvent dans le détail de leurs publications des enchaînements logiques consistant à formuler une hypothèse et à monter une expérience pour la contrôler ainsi que la méthode de la variation contrôlée de facteurs en maintenant les autres constants. En maîtrisant parfaitement des techniques d'analyse et en les associant à des procédés de préparation de corps⁴⁹², ils ne pratiquent pas au laboratoire une démarche radicalement différente de DEVILLE et montrent une unité de méthode caractéristique des chimistes de cette époque pour établir des faits : faire se répondre expériences de productions de corps et analyses tout en développant un cadre conceptuel et des représentations graphiques ou numériques.

492. Tous les exemples sur les carbures pyrogénés de BERTHELOT l'ont montré ainsi que le résumé des travaux de WURTZ.

VI

Conclusion de la première partie

Des faits nouveaux produits par des collectifs techno-scientifiques À partir des années 1850, dans un contexte technique général de progrès dans la maîtrise des hautes températures et un contexte scientifique marqué par les nouvelles théories de la chaleur, plusieurs laboratoires parisiens dont celui de l'ENS, dirigé par Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, le laboratoire où exerce BERTHELOT au Collège de France ou encore le laboratoire de WURTZ à la Faculté de médecine investissent le champ d'étude des réactions par voie sèche. Tout en se consacrant à des préparations de corps, minéralogiques dans le cas de l'ENS, organiques pour les deux autres, chacun d'eux lie ses travaux au problème de la mécanique chimique. Un grand nombre de faits nouveaux sont alors établis. Les savants animant ces laboratoires et dont l'histoire a principalement retenu les noms ne sont pas isolés dans cette recherche. Ils appartiennent à des groupes plus larges composés d'autres chimistes et de manufacturiers partageant des techniques, des gestes, des objets d'études techno-scientifiques communs ainsi que des outils graphiques, symboliques et des concepts. Les faits sont donc le produit de collectifs techno-scientifiques, terme que je forme en référence aux *collectifs de pensée* de Ludwik FLECK.

La minéro-métallurgie de haute température offre le premier exemple de collectif techno-scientifique particulièrement créatif, dont Henri SAINTE-CLAIRE-DEVILLE prend le *leadership* en France une fois placé à la tête du laboratoire de l'ENS. Elle conduit à un concept, la dissociation, qui est incorporé au milieu des années 1860 à un cadre plus vaste adapté aux hautes températures, regroupant la chaleur latente et la tension de dissociation et ayant pour objectif d'expliquer l'ensemble des réactions chimiques en se débarrassant des concepts de force chimique et d'affinité. Associé à du matériel de haute température inspiré de la minéro-métallurgie, ce cadre conceptuel ouvre par conséquent une direction nouvelle en mécanique chimique. Cette approche particulière est par ailleurs dynamisée en France par des données institutionnelles favorables : les moyens humains alloués par l'état au laboratoire de l'ENS et la puissance du Corps des Mines notamment. Ce collectif techno-scientifique minéro-métallurgique de hautes températures n'est pas défini comme une structure sociale fixe mais comme l'activité commune de professeurs et de manufacturiers partageant un intérêt pour les mêmes objets techno-scientifiques : les flammes, les gaz de hauts-fourneaux, les métaux et les minéraux en tant que

matières premières. Ils partagent également l'usage d'appareils et un type d'explication des phénomènes.

En chimie organique, proche des questions pharmaceutiques et de médecine, qu'elle soit faite par des atomistes comme WURTZ ou non atomistes comme BERTHELOT, une recherche existe également sur la mécanique par voie sèche. Le collectif est néanmoins plus difficile à saisir car il est plus vaste et moins structuré par les positions institutionnelles de ses membres. Il est plus clair de distinguer deux collectifs très proches sur les questions de mécanique chimique car les prises de position sur l'atomisme modifie un peu les objets d'étude. Au laboratoire de WURTZ par exemple, les mesures densités anormales sont principalement en jeu. Dans ces collectifs, les faits nouveaux ne sont pas mis en ordre par la formation d'un cadre conceptuel original mais par la transposition de celui de la mécanique des sels et des *éthers* alors qu'au laboratoire de l'ENS, c'est un mouvement inverse qui guide la recherche, allant de l'élaboration d'un cadre conceptuel adapté à la voie sèche minéro-métallurgique à la volonté de généraliser à la voie humide. Les concepts principaux sont ceux d'équilibre chimique et de mécanisme associés à la recherche de critères de réactivité pour les étapes de ce dernier. L'existence d'un début de formalisme en voie humide explique le caractère plus déductif des écrits de BERTHELOT et WURTZ que ceux de DEVILLE, même s'il n'est pas à ce stade encore directement transposable à la voie sèche¹. Alors que la dissociation apparaît comme un concept opératoire relié à des situations matérielles proches de l'atelier, les équilibres de sels sont plus détachés de leur origine technique et correspondent à un objet épistémique commençant à faire l'objet d'une mathématisation. L'analyse croisée de ces deux approches met donc en évidence une chronologie dans l'établissement des faits qui peut être à des stades différents à une époque donnée selon les collectifs considérés.

Finalement, la raison pour laquelle le cadre conceptuel de la dissociation perturbe ces réflexions de mécanique chimique issue de la chimie des sels est qu'il pose la question des raisons pour lesquelles les *éléments* d'un corps composé peuvent se séparer spontanément. Et le plus problématique est de pouvoir expliquer que cette séparation soit partielle. En effet, pourquoi seule une partie des molécules se décompose et ceci, de manière répétable ? Cette question met en tension les modes d'explication anciens de la réactivité concernant principalement les **déplacements simples*** et **déplacements doubles*** en chimie des sels. Dans ces cas de figure, il est habituel d'envisager un contact ou des interactions différentes entre plusieurs réactifs qui expliquent que l'un a le pouvoir de modifier l'autre. Mais ici, dans la dissociation, une molécule se décompose spontanément, sans rencontre avec une autre. La mécanique chimique dans son ensemble se retrouve donc dès le milieu des années 1860 questionnée et mise sous tension par les faits de dissociation en voie sèche. Il en résulte une majoration de l'intérêt pour le sujet de la mécanique chimique lui-même encouragé par les nouvelles théories mécaniques de la chaleur. Le devenir de cette dynamique va faire l'objet de la deuxième partie.

Des faits nouveaux produits en deux temps Entre 1850 et 1867, les faits nouveaux de haute température s'imposent globalement en deux temps, et ce, dans chaque collectif. Par exemple, en minéro-métallurgie, de premiers faits de dissociation émergent dans un contexte de très grande proximité entre opérations de laboratoire et manufacturières grâce auxquelles DEVILLE et ses collaborateurs précisent le sens d'une idée générale ancienne, le *pouvoir séparateur de*

1. Cette transposition ne sera réalisée que dans les années 1870 avec, par exemple, les travaux de Georges LEMOINE.

la chaleur, en lui donnant la forme d'un concept opératoire rattaché à des situations matérielles bien définies. La production de faits nouveaux est donc associée à la formation d'un ou plusieurs concepts nécessaires à leur énonciation². La deuxième étape tend à détacher les faits du contexte manufacturier en cherchant à *prouver une analogie* entre dissociation et changement d'état physique et à confirmer les premiers faits par un second groupe de faits et une densification de leurs liens logiques. Par rapport à l'étape précédente, le raisonnement a recours à la conception d'appareils spécifiques, néanmoins toujours inspirés de techniques de préparation de corps, et surtout, à un aller-retour plus systématique entre ces appareils et des techniques d'analyses de gaz. Plusieurs procédés démonstratifs peuvent alors être utilisés : la maîtrise et la modification d'un facteur, le modèle matériel et la mise en ordre graphique de mesures donnant une cartographie d'un phénomène. Le gain de précision du système d'explication passe par l'adjonction des concepts de chaleur latente et de tension de dissociation, qui, bien que souffrant parfois d'imprécisions dans leurs définitions, s'articulent avec celui de dissociation pour expliquer les observations. Cette recherche est soutenue par un effort de diffusion des travaux passant par la maîtrise des rhétoriques de l'expérience dans les publications, par la recherche d'une reconnaissance de l'expertise du laboratoire dans les cercles savants et les expositions universelles et par une publicité donnée aux travaux dans les cercles extérieurs au collectif tel que le grand public ou les cercles mondains. Le laboratoire de l'ENS est alors au milieu des années 1860 un centre reconnu pour sa compétence en hautes températures et une conception de mécanique chimique fondée sur la dissociation.

Dans les collectifs pharmaco-chimiques, en particulier avec le cas de BERTHELOT, on retrouve également dans la production de premiers faits en voie sèche entremêlés à la synthèse organique un lien fort entre objets d'étude de laboratoire et de manufacture, comme le goudron de houille, les colorants ou les substances médicales, et des circulations de techniques entre laboratoire et atelier, comme la distillation sèche par exemple³. Dans une deuxième phase de production de faits, correspondant chez BERTHELOT aux années 1860, un grand nombre d'observations sur les carbures pyrogénés sont mises en ordre par un cadre conceptuel inspiré de la mécanique des sels et des éthers selon une méthodologie expérimentale analogue à celle analysée dans le cas des travaux de DEVILLE. Les techniques utilisées privilégient alors plutôt les montages fermés comme les vases clos et s'intéressent au suivi temporel des réactions. Il s'agit de faire se répondre des expériences de préparation et des analyses en testant tour à tour des facteurs différents, en reproduisant des conditions de température définies et en ordonnant graphiquement les données, avec sur ce plan cependant, plus de développements qu'en minéro-métallurgie. La courbe temporelle notamment est très utilisée. Le recours aux symboles et aux équations chimiques est également beaucoup plus fréquent que dans les travaux minéro-métallurgiques. Des éléments conceptuels analogues sont détectés au laboratoire de la Faculté de médecine de Paris de WURTZ, avec en plus les principes de la chimie structurale autour desquels s'organisent en particulier les faits de densités de vapeurs anormales. L'existence de formalismes en chimie des sels, premières versions de la *loi d'action des masses** permet à cette chimie d'être énoncée de manière plus déductive même si ces équations ne sont pas encore directement transposées à la voie sèche.

2. Friedrich STEINLE les nomme *concepts empiriques* (voir la page 404). Voir : [STEINLE 2009, p. 306-309].

3. Voir en particulier le cas des hydrocarbures étudiés par BERTHELOT dans les années 1850 (voir la page 172).

Rôle des appareils dans la production des faits Il est alors possible de comprendre en quoi les appareils soutiennent le mécanisme de production de ces nouveaux faits.

- Ils apportent la *technicité*, manière de déverrouiller un problème par une réalisation technique. Celle-ci permet à la fois d’imaginer de nouvelles situations expérimentales, de maîtriser des gestes et de conduire les expériences avec efficacité. Dans un domaine émergent comme la mécanique chimique de haute température, elle est nécessairement en prise initialement avec les arts chimiques et l’industrie dans la mesure où tout l’appareillage est à concevoir. Je distingue cette technicité de la compréhension théorique complète du fonctionnement de l’appareil qui n’est pas indispensable à sa mise en œuvre. Seule une compréhension sommaire de son principe et une connaissance de ses limites sont nécessaires⁴. Les fabricants d’instruments apparaissent alors comme des médiateurs entre collectifs⁵. En circulant entre laboratoires, les appareils jouent le rôle de vecteurs de ressources techniques et d’idées de réalisations expérimentales.
- Ils stimulent la pensée en apprenant à envisager les phénomènes sous un angle particulier puis incitent à créer des concepts opératoires liés à l’usage des techniques.
- Ils rendent possibles des raisonnements en permettant des liens logiques entre observations, en donnant dans un deuxième temps le moyen de sélectionner des facteurs⁶, en réalisant matériellement des analogies et en produisant des données.
- Cette faculté à créer des liens logiques est réinvestie dans la narration expérimentale dans laquelle l’exposé des conditions matérielles de l’expérience et les conclusions associée à la réponse d’un appareil sont indispensables. Les appareils participent donc à la communication des travaux de recherche dans les cercles experts mais aussi dans le grand public. Par ailleurs, cette exposition de la recherche par le biais du matériel contribue au gain d’expertise du laboratoire.
- Dans les controverses, les appareils jouent un rôle d’adaptation des idées en forçant les acteurs à s’accorder sur le sens des termes dans une expérience donnée. C’est en effet à propos des densités anormales que le concept de dissociation commence à circuler.

Mais ces appareils, à eux seuls, ne donnent pas le rythme d’établissement des faits. L’initiative individuelle et l’intervention humaine sont nécessaires. La créativité scientifique ne peut émerger que d’un balancement entre la maîtrise des techniques propres à un collectif et l’action individuelle d’un savant disposant de moyens matériels, particulièrement imaginaire, ou déterminé ou encore doué d’un grand sens de l’observation. Les trois figures de DEVILLE, BERTHELOT et WURTZ le montrent.

La méthode des chimistes par rapport aux autres sciences expérimentales Même si des différences méthodologiques sont perceptibles dans les publications de ces chimistes, j’ai montré qu’elles tiennent souvent à des différences rhétoriques destinées à faire passer des messages soit sur la place de la science dans la société, soit sur des optiques philosophiques. Au laboratoire, un point commun relie leurs méthodologies : faire se répondre des expériences sur des appareils de préparation et des analyses chimiques. Cette spécificité de la chimie du XIX^e siècle

4. Voir le panorama global donné par Maxence GAILLARD sur les enjeux épistémologiques de l’étude des instruments scientifiques. En particulier sur cette question, la distinction de Peter KOSSO entre « théorie de l’instrument » et « théorie cible » [GAILLARD 2016, p. 30].

5. Les cas des fabricants ALVERGNIAT et WIESNEGG le montrent. Voir les pages III.1.2.1 et V.1.4.2.

6. Par exemple, la série de montages ouverts pour démontrer la dissociation chimique passe en revue plusieurs possibilités de retirer des corps simples de l’état dissocié : la paroi poreuse, la dilution, le refroidissement brusque.

renvoie à des réflexions de deux épistémologues de l'expérience, Davis BAIRD et Ian HACKING. Chez ce dernier, une série d'arguments sur les instruments justifie la possibilité d'une forme de réalisme de l'observation scientifique. À partir d'une analyse historique des microscopes, il conclut que le microscopiste *voit* des structures qu'il considère comme réelles car il peut premièrement interagir avec elles (par une micro-injection par exemple), peut deuxièmement la constater par différents instruments reposant sur des principes complètement différents⁷ et enfin parce qu'il comprend comment les théories physiques utilisées pour construire les instruments délimitent leur champ d'action, ce troisième point n'étant pas le plus important du point de vue de HACKING⁸. BAIRD identifie quant à lui trois grand types d'instruments dans les sciences physiques : ceux qui produisent un phénomène, les modèles matériels et les instruments de mesure⁹. Sa classification recouvre donc un aspect concernant le *déclenchement d'un phénomène*, un autre permettant *l'analogie* et enfin un troisième concernant la production des *données*.

Je vois dans ces deux classifications trois rôles principaux des instruments dans les sciences expérimentales : interagir avec le monde physique ; établir des recoupements ou des analogies entre phénomènes en cherchant à éliminer les perturbations ; rechercher puis exploiter la stabilité de la réponse des instruments dont on connaît les *artefacts* possibles en accumulant des données.

Dans les travaux étudiés dans cette première partie, ces trois aspects se retrouvent. Les chimistes préparent des corps, construisent des raisonnements par association d'appareils de préparation et de techniques d'analyses et enfin conçoivent des dispositifs destinés à cartographier, géométriser ou quantifier les phénomènes. Différentes modalités logiques sont permises par le matériel : l'isolement d'un facteur, l'analogie matérielle ou le prélèvement de matière dont on restitue les analyses sous forme ordonnée ou graphique. Grâce à la maîtrise d'une *technicité*, le chimiste sait ce qu'on peut attendre d'un outil, d'une machine ou d'un instrument de mesure, comme une paroi poreuse, un four ou un eudiomètre par exemple, et connaît son domaine d'application sans nécessairement savoir le fabriquer. Ces manipulations sont ensuite incorporées dans des raisonnements avec des représentations graphiques et symboliques. Il en résulte un travail conceptuel. La dialectique production/analyse permet donc de produire des faits nouveaux et ouvre la voie à de futures connaissances. La deuxième partie va permettre de comprendre dans quelle mesure, progressivement, les deux voies de mécanique chimique identifiées au milieu des années 1860 dans ces travaux vont finir par s'opposer, la voie sèche devenant l'un des principaux terrains de lutte.

7. L'argument de la « coïncidence » explicite ce point : en microscopie, la superposition de grilles micrométriques à des cellules à observer constatées par différents moyens d'observation microscopique conduit à la conviction que ce qui est observé existe bien [HACKING 1983 (trad. 1989), p. 326, 329].

8. [*ibid.*, p. 337]. Il signifie simplement par exemple qu'un utilisateur sait qu'il peut exister des aberrations optiques et comment elles sont corrigées sans être nécessairement un spécialiste de toutes les théories optiques nécessaires à la conception de l'instrument.

9. [BAIRD 2004]. Voir aussi la page 141.

**Deuxième partie. La recherche en voie
sèche de lois expérimentales et de
formalismes en France face à l'orientation
duale de la mécanique chimique
(1867-1884)**

VIII

Introduction de la deuxième partie

Cette deuxième partie va montrer sur le plan historique que l'expertise des laboratoires parisiens dans le domaine de la voie sèche a des répercussions sur l'ensemble des réflexions de mécanique chimique, à l'échelle internationale, et s'étend également à d'autres lieux de recherche sur le territoire national. Sur le plan épistémologique, un autre régime de production de faits va apparaître, consistant à rechercher des lois générales avec une plus grande normalisation des expériences. Ces lois apparaîtront comme une nouvelle étape faisant suite à la production des faits nouveaux étudiés en première partie. Le point remarquable de cette deuxième partie est que l'interprétation des réactions limitées, ou « équilibres », devient un enjeu majeur. À cette recherche de lois est associée celle de formalismes mathématiques qui a commencé ponctuellement en voie humide depuis 1850 (voir la section [V.3.4.2](#)). Cette évolution conduira progressivement à deux types d'interprétation théorique de l'équilibre chimique dans le prolongement des deux cadres conceptuels identifiés dans la partie précédente. Une première correspond à l'approche de la dissociation et se dote d'une « loi des tensions fixes », elle-même progressivement interprétée par un formalisme emprunté à la thermodynamique, tandis que l'autre est une conséquence de l'équilibre en tant que réaction limitée par son inverse associée à « la loi d'action des masses » qui prend à compter de la fin ces années 1860 une forme mathématique générale. Cette évolution est analysée en trois chapitres présentant quelques chevauchements chronologiques car l'analyse porte tour à tour sur ces deux approches rivales de mécanique chimique qui se sont développées parallèlement.

Le chapitre VII montre d'abord comment, après 1867, les collaborateurs de DEVILLE au laboratoire de l'ENS, élaborent des standards matériels permettant d'approfondir les faits de dissociation rassemblés par une loi affirmant la constance de la tension de dissociation pour chaque température. Cette analyse conduira à proposer le terme de *groupe épistémique* pour caractériser cet ensemble de chercheurs, terme défini après une discussion sur les notions d'*école de recherche* et de *science normale*, en relation avec le *paradigme* de T. KUHN.

le chapitre VIII est consacré aux conséquences de l'approche de la dissociation sur celle de l'action inverse. Je montrerai que l'équilibre en tant qu'opposition de forces chimiques se transforme en opposition de réactions à vitesse constante par l'importation en chimie de l'idée

d'équilibre mobile, interprétation microscopique des phénomènes d'apparence stationnaire, et que ce mouvement est incité par les questions posées par la dissociation. La voie sèche est donc source de directions nouvelles en mécanique chimique à une échelle internationale. En France, il en résulte de nouveaux travaux envisagés sous l'angle de la « théorie de l'action inverse » pour contrecarrer l'interprétation de la dissociation, notamment par Georges LEMOINE. Le cas de ce chimiste montre de plus comment la réflexion sur un formalisme pour cette « théorie » se développe grâce à la voie sèche.

Le neuvième et dernier chapitre analyse finalement comment des lignes théoriques se dessinent à partir de recherches de formalismes mathématiques d'une part inspirés de la thermodynamique en ce qui concerne la dissociation, d'autre part dans la continuité des formalismes de la chimie des sels pour l'approche de l'action inverse. Quelques controverses particulièrement vives en France, dont celle concernant l'état des vapeurs de sels, mobilisent des acteurs communs à la période précédente, à savoir les collaborateurs du laboratoire de l'ENS, les professeurs des Mines, ou encore BERTHELOT ou WURTZ. Elles seront choisies comme études de cas pour comprendre comment ces éléments de formalisme installent définitivement deux perspectives théoriques qui peuvent converger sur la forme des relations mathématiques mais pas sur leur interprétation. Cette dualité a deux conséquences : 1) elle permet de résoudre des controverses car les acteurs tombent d'accord sur des relations mathématiques en dépit d'interprétations divergentes ; 2) elle organise progressivement un partage des connaissances. À terme, une partie de ces faits, les équilibres, seront considérés comme plutôt interprétables par la thermodynamique et l'autre partie, les phénomènes de marche de réaction et de vitesses, seront associés au champ de la cinétique chimique. Dans ce partage, le rôle des collectifs techno-scientifiques s'atténue mais cependant, les faits à la base de ces noyaux disciplinaires restent rattachés aux situations techno-scientifiques de départ qui persistent dans la mémoire de la discipline.

VIII

Le groupe épistémique du laboratoire de l'ENS et la loi des tensions fixes

Ce chapitre est consacré au devenir de la voie de recherche s'appuyant sur la dissociation chimique, dont les progrès sont permis en premier lieu par la constitution d'un groupe de chimistes rattachés au laboratoire de l'ENS*. Sur le plan technique, je vais établir que se mettent en place des standards expérimentaux différents des appareils étudiés précédemment. Montages fermés disposant de fonctionnalités métrologiques plus performantes, ils permettent la production de faits d'un autre type, plus systématiques, normés et associés à une loi. Cette orientation est en correspondance avec une nouvelle situation institutionnelle du laboratoire de l'ENS rattaché en 1868 à l'EPHE*, ce qui accroît le nombre de collaborateurs. Elle est également permise par de nouveaux moyens matériels, notamment en ce qui concerne les procédés de chauffe, de vide et de haute pression.

VIII.1 Nouvelle organisation du laboratoire de l'ENS et essor de l'équipement

VIII.1.1 Le rattachement à l'École pratique des hautes études (EPHE) en 1868 et l'augmentation des moyens humains

La création de l'EPHE* en 1868, facteur institutionnel et politique important dans l'histoire de l'enseignement supérieur français, modifie significativement l'organisation du laboratoire de chimie de l'ENS. En 1863, suite aux résultats décevants des élections législatives, l'Empereur a remanié le gouvernement et nomme au Ministère de l'Instruction publique Victor DURUY (1811–1894). Ancien élève de l'École normale, spécialisé en histoire romaine, il occupe la fonction pendant six ans et marque son action de plusieurs réformes importantes, notamment la gratuité et le développement de l'enseignement primaire, le rétablissement de l'enseignement

secondaire spécial¹ et une réforme de l'enseignement supérieur qui aboutira en 1868 à la fondation de l'EPHE². Un débat sur la création d'un organisme de recherche relancé par Edmond FRÉMY à partir de 1866 est à l'origine de cette école nouvelle. Après plusieurs consultations du ministre auprès de Henri MILNE-EDWARDS, Claude BERNARD, Henri DEVILLE, Louis PASTEUR complétés par d'autres avis³, le décret de fondation de l'EPHE signé le 31 juillet 1868 permet le développement de laboratoires de recherche ou d'enseignement en soutenant des structures déjà existantes ou en en créant de nouvelles⁴. Le laboratoire de l'ENS, déjà doté d'un personnel payé par l'État consacrant du temps à la recherche⁵, en fait partie et va en bénéficier⁶. Plusieurs autres structures parisiennes sont concernées. Selon Danielle FAUQUE, la demande d'ouverture dès 1863 d'un laboratoire par FRÉMY en tant qu'« école spéciale d'enseignement de la chimie pratique » au Muséum est à situer dans le mouvement de création des enseignements spéciaux, suite à la réforme DURUY⁷. Il sera incorporé à l'EPHE ensuite⁸. De même, le laboratoire de WURTZ, à l'origine structure privée créée au sein de la Faculté de médecine en 1853 au moment de sa nomination (voir la page 201) et pour laquelle il demande, à partir de 1860, le rattachement administratif à la faculté est régularisé administrativement au moment de la création de l'EPHE⁹. Dans cette liste figurent également le laboratoire de recherche de chimie minérale au Collège de France, dirigés par BALARD, le laboratoire de recherche de chimie organique créé au Collège de France et dont la direction est confiée à BERTHELOT, ce qui va lui donner plus de champ libre pour ses recherches de thermochimie¹⁰, ou encore un laboratoire d'enseignement en chimie organique appliqué à la physiologie à la Faculté des sciences¹¹. En 1867, DEVILLE est par ailleurs nommé sur la première chaire de chimie inorganique de la Sorbonne en remplacement de BALARD¹². C'est donc un moment de profonds changements dans la vie universitaire parisienne, peut-être plus significatif pour l'activité des chimistes que les conséquences de la guerre de 1870¹³.

L'EPHE* est constituée de plusieurs sections percevant chacune une subvention particulière,

1. L'enseignement secondaire spécial a été créé en 1847 avec pour vocation de transmettre des savoirs destinés aux carrières de l'industrie et de l'agriculture. Il est mis de côté en 1852 dans le cadre de la réforme FORTOUL puis rétabli par DURUY en 1865 [BELHOSTE 1989, p. 16-17].

2. Voir l'analyse de ce contexte dans : [FAUQUE 2005, p. 403-504].

3. Par exemple, celui de CHEVREUL, le rapport de l'Académicien Charles JOURDAIN [*ibid.*, p. 509-511] ou des rapports rédigés par WURTZ en 1864 sur les laboratoires étrangers [*ibid.*, p. 522].

4. Voir : [*ibid.*, p. 511-512] et [PIGEARD 2007, p. 50].

5. Voir : [LEPRIEUR 1979, p. 734] et [CROSLAND 1978, p. 633].

6. R. DULOU et A. KIRRMANN affirment que l'essor de la recherche à l'ENS a été amplifié par la création de l'EPHE [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 4].

7. FAUQUE 2005, p. 505.

8. *Ibid.*, p. 513.

9. Voir l'analyse détaillée de cet épisode dans : [PIGEARD 2007, p. 44-50]. Sur ce laboratoire, voir la page 201.

10. La décision de créer ce nouveau laboratoire et d'en confier la direction à BERTHELOT a été prise par le ministre DURUY dès la création de l'école mais les conditions matérielles d'installation de cette nouvelle structure restent certainement à étudier historiquement par rapport au laboratoire déjà existant au Collège de France où BERTHELOT a été préparateur et dirigé par BALARD. Sur la décision de DURUY, voir : [Document d'archive en ligne : *Une lettre inédite de Victor Duruy à Edmond About* p. d., consulté en novembre 2017].

11. Ce laboratoire est dirigé officiellement par DEVILLE, mais officieusement par son directeur-adjoint Paul SCHÜTZENBERGER [FAUQUE 2005, p. 512-513]. Sur SCHÜTZENBERGER, voir : [EMPTOZ 2008].

12. Sur les étapes de la carrière de DEVILLE, voir la page 45.

13. Mes sources ne mentionnent pas de perturbations majeures dans les travaux du laboratoire de l'ENS. GERNEZ indique toutefois que DEVILLE prend en charge en septembre 1870, avec deux de ses fils, la fourniture, à Paris, de sel et de chlorure de chaux provenant de Marseille, en prévision de la propagation de maladies contagieuses parmi les troupeaux de bœufs et de moutons accumulés dans les jardins publics juste avant le siège de la capitale [GERNEZ 1894, p. 64-65].

dont une concernant les sciences physico-chimiques¹⁴. On peut donc supposer que ces moyens financiers supplémentaires soutiennent l'activité de recherche de plusieurs collaborateurs du laboratoire de l'ENS sans que leur rattachement ne soit cependant pas toujours officiellement décrété. Le premier d'entre eux est DEBRAY, agrégé préparateur à l'ENS* jusqu'en 1860 (voir la page 51) et véritable *alter ego* de DEVILLE¹⁵. Rappelons qu'ils ont collaboré sur l'aluminium (voir la page 61), sur le platine (voir la page 67) et que ses études sur l'oxydation de métaux en 1857 montrent qu'ils échangent sur la question de la dissociation. La carrière de DEBRAY est plus sinueuse que celle de DEVILLE. Il obtient sa thèse de doctorat, *Du glucinium et de ses composés* en 1855¹⁶ et a des activités complémentaires d'enseignement au lycée BONAPARTE (actuellement CONDORCET) et au lycée CHARLEMAGNE de 1856 à 1860, date à laquelle il y est nommé. En 1865, il obtient un poste au lycée NAPOLÉON (actuellement HENRY IV) mais doit interrompre son activité d'enseignement en 1867 en raison d'une infection au larynx. Il obtient alors en 1868 un poste d'examinateur au concours d'admission de Polytechnique, ce qui lui libère les trois-quarts de son temps pour de la recherche. Comme il n'a cessé de fréquenter le laboratoire de chimie de l'ENS depuis 1860, on comprend alors qu'il soit particulièrement disponible pour des travaux de recherche à partir de 1867, date à partir de laquelle est publié un *Compte rendu de l'Académie des sciences* qui va nous intéresser. Son rattachement officiel se fera en 1875, sur un poste de maître de conférences¹⁷.

Un binôme du laboratoire formé par TROOST et HAUTEFEUILLE devient très productif après la création de l'EPHE. TROOST est collaborateur du laboratoire depuis 1856-1857, nous l'avons déjà vu (voir la page 72). Il a exercé comme professeur adjoint suppléant à partir de 1856 puis comme titulaire au lycée BONAPARTE à partir de 1860. En 1868, il est nommé maître de conférences à l'ENS¹⁸ et finit par travailler fréquemment après 1868 en binôme avec HAUTEFEUILLE, ancien élève de l'ECAM* (voir la page 72). Ce dernier exerce aussi au laboratoire de l'ENS depuis 1858 dans le cadre des travaux sur le platine (voir la page 72). Il a, depuis, obtenu en 1865 une thèse de médecine et une thèse de doctorat préparée au laboratoire de l'ENS, intitulée *Études sur la reproduction des minéraux titanifères*¹⁹. À ce moment, il mène donc toujours des recherches au laboratoire et intervient à l'ECAM* pour des cours de chimie industrielle, mécanique et métallurgie²⁰. D'après Jaime WISNIAK, qui a écrit plusieurs notices

14. [FAUQUE 2005, p. 511]. Les autres sections concernent l'histoire et la philologie, les mathématiques et l'histoire naturelle et la physiologie.

15. Sur DEBRAY, voir les deux notices historiques [BARDEZ 2008a] et [WISNIAK 2014d]; la notice nécrologique [JANSSEN 1888]. D'après ses biographes, DEBRAY est complémentaire de DEVILLE. Il est d'abord réputé comme plus pédagogue et aussi plus classique dans sa manière d'enseigner [BARDEZ 2008a, p. 130]. C'est un aspect qui est souligné par Henry LE CHATELIER en 1907, dans sa leçon inaugurale à la Sorbonne [LE CHATELIER 1907, p. 673]. À la mort de DEVILLE, comme par prolongement naturel, c'est DEBRAY qui le remplace à la direction du laboratoire de chimie. Il prend également la deuxième chaire de chimie inorganique de la Sorbonne jusqu'à son décès en 1888 en remplacement de TROOST, qui lui, remplace DEVILLE sur la première chaire [LE MEUR 2010, p. 19, annexes]. JANSSEN, dans un hommage nécrologique à l'Académie des sciences, le présente comme un *alter ego* de DEVILLE, tempérant sa fougue par un caractère plus conciliant. Il est complémentaire enfin parce qu'il aborde aussi beaucoup de thèmes métallurgiques et minéralogiques. Une description approfondie de ses travaux est donnée dans : [WISNIAK 2014d].

16. Le *glucinium** est l'ancien nom du béryllium.

17. BARDEZ 2008a, p. 130.

18. On peut noter une similitude avec DEBRAY qui a aussi enseigné dans des lycées parisiens avant d'être affecté dans le supérieur (voir la page 254). TROOST remplacera PASTEUR sur la deuxième chaire de chimie inorganique à la Sorbonne en 1874 [LE MEUR 2010, p. 19, annexes]. Sur TROOST : [FOURNIER 2012], [WISNIAK 2014a].

19. On en trouve une version dans les *Annales de chimie et de physique* [HAUTEFEUILLE 1865].

20. En 1876, il sera nommé maître de conférences à l'ENS en minéralogie en remplacement de FRIEDEL. De

biographiques sur des collaborateurs de DEVILLE, il est sollicité par ce dernier, vraisemblablement en 1870, pour le seconder à la direction du laboratoire devenu entité de l'EPHE*, en remplacement de Ferdinand Nicolas ISAMBERT (1836–1890)²¹. Aucune source ne me permet d'identifier cependant si cette fonction est rétribuée.

Dans une série de notices sur « DEVILLE et ses élèves », Henry LE CHATELIER, familier du laboratoire de l'ENS par son père notamment (voir la page 128), présente TROOST et HAUTEFEUILLE comme un binôme quasi-inséparable occupant une place importante dans le domaine de la métallurgie du fer²². Le laboratoire de l'ENS apparaît ainsi comme un lieu de référence pour la métallurgie. Ainsi, nous dit LE CHATELIER, « par une particularité assez curieuse, le laboratoire de l'École normale, que l'on pouvait supposer indifférent à toute préoccupation industrielle, fut à cette époque le centre des études métallurgiques ». Il place alors les travaux de TROOST et HAUTEFEUILLE au niveau de la réputation du laboratoire de métallurgie de CARON²³. Sans oublier que LE CHATELIER promeut en 1914 une « science industrielle », je trouve que cette citation est révélatrice d'une dimension fondamentale du laboratoire de l'ENS, référence en métallurgie et lieu d'une organisation efficace, sorte d'angle mort dans l'histoire de la chimie, que ma problématique s'attache à expliciter.

Ce climat porteur permet aux agrégés-préparateurs et aux préparateurs d'être formés à une approche particulière par la préparation de thèses. Un premier exemple est donné par Ferdinand Nicolas ISAMBERT, ancien élève de l'ENS ayant obtenu l'agrégation en 1856 puis débutant sa carrière comme professeur de lycée à Rennes, Périgueux puis Moulins²⁴. En 1865, il est nommé agrégé-préparateur à l'ENS²⁵ puis prépare une thèse qu'il soutient en 1868, *Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux*, dont on trouve un exemplaire dans les *Annales scientifiques de l'ENS*, revue créée par Louis PASTEUR en 1859 alors qu'il est sous-directeur²⁶. ISAMBERT est donc en pleine formation à la recherche au moment où se développent les techniques consacrées à la dissociation. Après sa thèse, en 1868, il est remplacé aux fonctions d'agrégé-préparateur par Alfred DITTE mais les sources manquent de précision à propos de ses nouvelles fonctions. Il aurait été directeur-adjoint du laboratoire²⁷, en tant que composante de l'EPHE*. En 1870, il est nommé à la Faculté des sciences de Poitiers comme chargé de cours en remplacement de GILLOT SAINT-ÈVRE²⁸, puis y devient professeur titu-

1885 à 1902, il occupe la chaire de minéralogie à la Sorbonne en remplacement de FRIEDEL. Sur HAUTEFEUILLE, voir : [WISNIAK 2014b], [GERNEZ 1902], [MARQUIS 1903], [LACROIX 1928], [LE CHATELIER 1914, p. 7].

21. ISAMBERT quitte le laboratoire en 1870. Pour les éléments biographiques sur ISAMBERT, voir : (voir la page 256) [WISNIAK 2014b, p. 258].

22. J'y reviens en page 349.

23. LE CHATELIER 1914, p. 7.

24. Les sources biographiques sur ISAMBERT sont très rares. J'ai reconstitué ces quelques éléments biographiques à partir de : [ibid., p. 8-9], [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 14], [GERNEZ 1894, p. 58] et la base de données : [Document d'archive en ligne : *Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880)* p. d., consulté en novembre 2016].

25. [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 8]. Dans [Document d'archive en ligne : *Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880)* p. d., consulté en novembre 2016], on trouve aussi mention d'une fonction de « conservateur des collections ».

26. [DULOU et KIRRMANN 1973, p. 4-5]. Thèse d'ISAMBERT : [ISAMBERT 1868].

27. Voir : [Document d'archive en ligne : *Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880)* p. d., consulté en novembre 2016]. Mais cette source mentionne également qu'il a été maître de conférences à l'ENS de 1865 à 1868, ce qui ne me semble pas possible puisque sa thèse n'est soutenue qu'en 1868.

28. La Faculté des sciences de Poitiers a été créée en 1854. Elle comprend à l'origine quatre professeurs, dont GILLOT SAINT-ÈVRE, ancien préparateur à l'École Polytechnique, ancien professeur à la Faculté de Besançon.

laire en 1871, poste qu'il conservera jusqu'à son décès à 54 ans en 1890²⁹. Passé au laboratoire de l'ENS sur une courte période, il est un exemple de chimiste formé à des techniques et à une approche de la transformation chimique qu'il va ensuite développer à Poitiers. Autre cas similaire, Alfred DITTE entre à l'ENS en 1864 tout en étant aspirant-répétiteur au lycée Charlemagne. Il obtient une licence ès sciences mathématiques et physiques en 1867 et l'agrégation de sciences physiques en 1868. Il est ensuite nommé agrégé-préparateur à l'ENS en remplacement d'ISAMBERT jusqu'en 1873. Il prépare alors une thèse, *Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques*, soutenue en 1870 à la Faculté des sciences de Paris³⁰. Tout comme ISAMBERT et HAUTEFEUILLE, il exerce dans l'année 1872 comme sous-directeur du laboratoire de recherche de l'EPHE*³¹ et prépare sa thèse au moment où les techniques de dissociation se développent.

D'autres membres du laboratoire présentent un profil similaire sur la période étudiée, par exemple le préparateur Henri LESCŒUR, licencié *es sciences physiques* en 1868 puis *es sciences mathématiques* en 1870 à la Sorbonne, docteur en médecine en 1873 est d'abord préparateur adjoint de DEVILLE en 1869, puis préparateur de chimie organique à la Sorbonne entre 1872 et 1873, de nouveau préparateur à l'ENS de 1873 à 1876 et enfin nommé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille où il obtient un poste de professeur de chimie médicale et organique en 1878. En 1886, il y est nommé professeur de chimie minérale et de toxicologie³². C'est à Lille qu'il prépare sa thèse de doctorat mais il a été au contact des techniques de dissociation au moment où celles-ci se développent à l'ENS, à la fin des années 1860. Il les utilise donc dans sa thèse. Chez A. JOLY, élève de l'ENS (1867) et successeur de DITTE comme agrégé-préparateur de 1873 à 1876, je n'ai pas trouvé de travaux de dissociation en voie sèche mais sa thèse présentée en 1877 porte sur des opérations de voie sèche concernant le niobium et le tantale³³.

À partir de 1868, un plus grand nombre de chercheurs localise donc son activité au laboratoire de l'ENS que dans la période précédente. La fonction de sous-directeur du laboratoire en tant que composante de l'EPHE* semble prolonger l'appartenance des agrégés préparateurs au laboratoire, ce qui augmente son effectif.

VIII.1.2 Diversification des possibilités techniques

VIII.1.2.1 L'amélioration permanente des procédés de chauffage par des collaborations techniques

Nommé directeur du laboratoire en complément de la chaire de chimie inorganique de la Sorbonne, DEVILLE dispose vraisemblablement d'un temps plus réduit pour les recherches de dissociation, d'autant plus que son attachement à une science utile à la société et à la nécessité

Pour d'autres détails, voir : [*Faculté des sciences (1854-1900)* 1900, p. 25-28].

29. GERNEZ mentionne une constitution « délicate » [GERNEZ 1894, p. 58].

30. Il sera ensuite nommé à la Faculté des sciences de Caen comme chargé de cours puis y est nommé professeur de physique en 1874, professeur de chimie en 1879 puis doyen en 1887. En 1888, il revient à Paris comme professeur de chimie. Une biographie complète a été écrite par Hélène MÉTIVIER-PIGNON dans le cadre d'un mémoire de master [MÉTIVIER-PIGNON 2009]. Voir aussi : [WISNIAK 2014c].

31. MÉTIVIER-PIGNON 2009, p. 16.

32. LESCOEUR 1889a.

33. *Recherches sur les composés du niobium et du tantale* [JOLY 1877]. Pour quelques éléments biographiques sur JOLY : [« A. Joly » 1897].

d'obtenir des moyens de recherche le pousse vers d'autres types de travaux qui apparaissent dans son cahier de laboratoire de 1866-1867 : des analyses de sang ou de vésicules de cholériques³⁴, d'une phtisique ou encore d'un homme albuminurique et enfin des expériences sur des pétroles d'Amérique avec des relevés de mesures sur les huiles conduisant à une étude sur une « locomobile »³⁵. À partir de 1875, après la création du Comité international des poids et mesures, il consacre également beaucoup de temps à la création d'un mètre-étalon en alliage de platine-iridium³⁶. Cette diversification des recherches explique qu'il passe progressivement le témoin pour les travaux sur la dissociation.

En contrepartie, les recherches sur les huiles minérales et les pétroles permettent l'amélioration continue au laboratoire des procédés de chauffe et la réputation toujours croissante de DEVILLE dans la sphère publique³⁷. Ces travaux démarrés « par ordre et au frais de l'Empereur », comme dans le cas de l'aluminium,³⁸ sont destinés à comparer les pouvoirs calorifiques de ces nouvelles ressources énergétiques provenant d'Amérique, de Russie, de Gallicie, d'Alsace ainsi que de résidus de goudrons de houilles³⁹ et sont l'occasion d'une collaboration extérieure avec Paul AUDOIN, ingénieur-chef des travaux chimiques de la Compagnie parisienne du gaz, ancien élève de l'ECAM* et neveu de DUMAS⁴⁰. Un foyer de combustion de pétroles permettant de mener en mars et avril 1868 des essais sur un yacht impérial, le Puebla, est élaboré⁴¹. Nous retrouverons dans quelques études décrites ensuite de nouveaux systèmes de chauffage inspirés de ces techniques⁴². DEVILLE s'attaque ensuite à la question de la propulsion des locomotives avec les polytechniciens Camille DIEUDONNÉ (1836–1891) et Henri DUPUY DE LÔME (1816–1885)⁴³. On peut supposer que ces différents essais l'ont mis en contact avec les services d'État, ce qui explique certainement l'installation d'un appareil-laboratoire à haute pression que je vais décrire (voir la page 264)⁴⁴. Un autre *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1869 relatant des expériences sur les propriétés explosives du chlorure d'azote en

34. La France a en effet été touchée par plusieurs vagues de pandémies de choléra au XIX^e siècle.

35. Les études sur les huiles lourdes, les pétroles et les locomobiles correspondent à une demande du pouvoir. Voir pour ces exemples : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expériences n°10, manuscrit II-16, feuillets 39, 31, 253].

36. Épisode déjà évoqué en page 128. Voir [PAQUOT 2004, p. 62-63] et [GERNEZ 1894, p. 431-32].

37. Cet épisode a été étudié par la biographe Catherine PAQUOT aux travaux de laquelle je renvoie. Voir : [PAQUOT 2005, p. 65-72] et [PAQUOT 1986, p. 134-141].

38. Cette indication figure dans le *Compte rendu de l'Académie des sciences* [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1869a]. Voir aussi : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1869c]. C. PAQUOT cite d'autres publication sur ce sujet [PAQUOT 2005, p. 65-72]. De premiers résultats sont présentés à l'Exposition universelle de Paris de 1867.

39. GERNEZ 1894, p. 35.

40. La dénomination « Compagnie parisienne du gaz de l'éclairage » est donnée par BERTHELOT en 1867 dans : [BERTHELOT 1867c, p. 196]. AUDOIN reçoit à l'Exposition universelle de Paris de 1867 avec Jacques BÉRARD des récompenses pour des appareils de chauffage et d'éclairage et un four, conçu pour brûler des huiles lourdes [PAQUOT 2005, p. 65]. Recruté à l'usine expérimentale de la Compagnie parisienne du gaz de la Villette ouverte en 1860 sur un projet de V. RÉGNAULT datant de 1857, il y travaille avec un autre chimiste, LEPEUDRY, jusqu'en 1867. La Compagnie parisienne du gaz résulte de la fusion de six compagnies du gaz en 1855 [*ibid.*, p. 69] et [WILLIOT 1988, p. 273]. Ils sont ensuite remplacés par Albert ELLISEN pendant trois ans puis par Émile SAINTE-CLAIRE DEVILLE, deuxième fils d'Henri, ingénieur civil des Mines, en 1871 [*ibid.*, p. 274]. C. PAQUOT indique quant à elle qu'Émile entre à la Compagnie du gaz en 1869 [PAQUOT 2005, p. 69-70].

41. *Ibid.*, p. 69.

42. Dans des études sur le fer par DEVILLE (voir la page 288) ou par un collaborateur occasionnel du laboratoire, A. LAMY (voir la page 290).

43. On en trouve trace dans une publications sur ce sujet [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1869a]. Voir aussi [PAQUOT 2005, p. sqq. 69].

44. Le Ministère de la marine intervient pour la fourniture de corps de chaudières servant à installer ce laboratoire sous haute pression.

commun avec HAUTEFEUILLE fait par ailleurs le lien avec des problèmes concernant les explosifs utilisées dans les mortiers de la Marine, autre signe des relations de DEVILLE avec les services d'état⁴⁵. À la fin des années 1860, le mode d'équipement du laboratoire grâce à du matériel manufacturier est toujours présent, tout comme la dimension médiatique de DEVILLE et sa proximité avec le pouvoir⁴⁶. Le laboratoire de l'ENS* est alors aux environs des années 1870 un espace de référence, ressemblant à un petit atelier dans lequel trônent des fours, des brûleurs et des gazomètres comme le montre l'illustration donnée en figure VIII.1⁴⁷. Celle-ci illustre le commentaire de H. LE CHATELIER comparant le laboratoire à un « centre d'études métallurgiques » (voir la page 256).

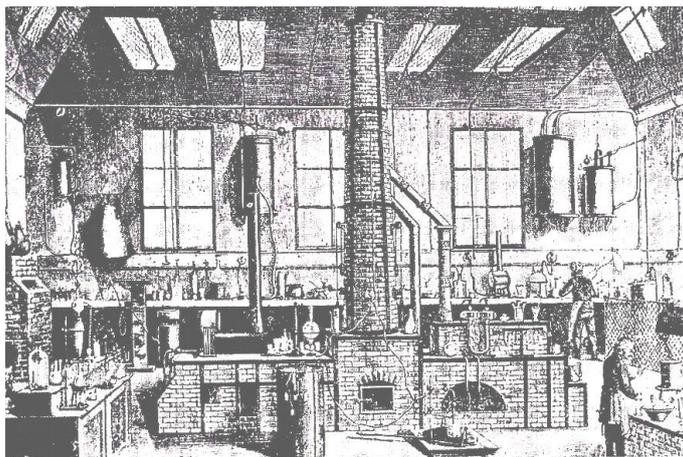


FIGURE VIII.1 – Laboratoire de chimie de l'ENS en 1870 [*« Le laboratoire de chimie de l'École normale » 1870*]

VIII.1.2.2 Les fabricants d'instruments pourvoyeurs de techniques de vide

La poursuite de la maîtrise du déplacement des gaz passe également par l'incorporation d'une autre instrumentation, plus complexe sur le plan mécanique, à savoir les machines à vide ou encore « machines pneumatiques ». Essentielles à la maîtrise du déplacement des gaz en complément des gazomètres*, elles figurent dans un inventaire du laboratoire de l'ENS, malheureusement non daté, faisant état de la présence de machines pneumatiques* de DELEUIL et BIANCHI⁴⁸, variantes améliorées de la machine pneumatique conçue au XVII^e siècle⁴⁹, dont le principe repose sur un système de cylindre et de piston aspirant et refoulant l'air⁵⁰. La présence de la machine de Louis-Joseph DELEUIL (1795–1862) symbolise l'importance du rôle et de la croissance des fabricants d'instruments français. Dans une étude sur la première exposition

45. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et HAUTEFEUILLE 1869, p. 158.

46. [En ligne : *L'aimable faubourien, Blog dédié aux années 1814-1875 sous tous leurs aspects : politiques, économiques, sociaux, culturels...* 2010, consulté en décembre 2016] qui recense quelques articles relatant l'expérience de la Puebla sur la Seine, promettant de nouvelles possibilités avec le remplacement de la houille par le pétrole. DEVILLE y apparaît comme un expert-chimiste.

47. Illustration issue du *Magasin Pittoresque* [*« Le laboratoire de chimie de l'École normale » 1870*].

48. Voir : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Ms 36].

49. au centre des travaux de Robert BOYLE notamment, sur lesquels porte l'ouvrage de Steven SHAPIN et Simon SCHAFFER *Leviathan et la pompe à air. Hobbes et Boyle entre science et politique* [SHAPIN et SCHAFFER 1985 (trad. 1993)].

50. On pourra se reporter au glossaire et à l'annexe B pour des détails sur ces pompes.

universelle de Londres de 1851, particulièrement sur la classe consacrée aux *instruments scientifiques*⁵¹, l'historien de l'instrumentation scientifique Paolo BRENNI montre que les instruments de précision figurent en bonne place dans les premières expositions universelles comme vitrine du développement technique et économique des pays⁵². Il met en évidence la vitalité particulière des constructeurs d'instruments français à partir des années 1850 qui parviennent à concurrencer les britanniques, dominants depuis le XVIII^e siècle⁵³. Louis-Joseph DELEUIL (DELEUIL-père) illustre ce mouvement (voir la figure VIII.2).

La maison DELEUIL Après avoir combattu dans les armées napoléoniennes en 1814, Louis-Joseph DELEUIL fonde un atelier de fabrication d'instruments scientifiques en 1820 à Paris^a. Adrien DELEUIL (DELEUIL-fils) commence son apprentissage en 1839, construit une balance en 1844 et devient directeur de l'atelier de son père en 1847. Ce dernier cessera d'exercer en 1857^b. La pompe DELEUIL, mise en chantier à partir de 1848 par le père et son fils, présente la particularité d'une lubrification par de l'air^c.

a. Les adresses successives connues sont 22 et 24 rue Dauphine et 8 rue de Lodi [BRENNI 1995, p. 4].

b. DELEUIL-père décède en 1862 [BRENNI 1995, p. 4].

c. [BRENNI 1995, p. 6]. Cette pompe rapporte un prix à l'atelier DELEUIL à l'Exposition universelle de Londres de 1851 [BRENNI 2010, p. 262]. Un bref historique est donné en annexe B.

FIGURE VIII.2 – Repères historiques sur le fabricant d'instruments DELEUIL

Puis, à la fin des années 1860, le laboratoire fait l'acquisition de nouvelles machines pneumatiques grâce à la maison ALVERGNIAT, nouvelle illustration du rôle indispensable des fabricants d'instruments dans la circulation des techniques entre laboratoires⁵⁴. Ces acquisitions étant indispensables à la réussite des études analysées ensuite, je vais en expliquer l'origine.

La machine pneumatique de GEISSLER, nouvelle donnée technique dans les recherches de chimie et de physique DEBRAY mentionne en 1867 une « machine de GEISSLER, construite avec beaucoup d'habileté par M. ALVERGNIAT »⁵⁵. Cette machine pneumatique est essentielle dans la mesure où elle permet de retirer facilement du gaz jusqu'à de très basses pressions dans un espace clos, puis d'en réintroduire. Par ailleurs, c'est une innovation dans la famille des machines à vide car son principe ne repose pas sur un système de piston classique mais sur l'aller-retour manuel d'un volume de mercure qui provoque un effet d'aspiration cyclique. Son inventeur, Johann Heinrich Wilhelm GEISSLER (1815–1879), souffleur de verre et mécanicien à l'Université de Bonn la conçoit à l'origine pour des expériences de décharges électriques dans les gaz. Le but est d'avoir un vide très poussé dans un petit espace. Uniquement constituée de verre et de caoutchouc, la machine permet d'obtenir un vide de l'ordre de 0,1 millimètres de mercure. Ce vide est beaucoup plus fort qu'avec les machines à cylindre, qui au milieu des

51. Je mets en valeur le terme pour souligner qu'il est actuel. À cette époque, le nom de cette classe (la classe X) est : « Philosophical Instruments and Processes depending upon their Use » [BRENNI 2010, p. 258].

52. *Ibid.*, p. 255.

53. [*ibid.*, p. 264]. En 1851, à l'exposition universelle de Londres, avaient été également présentées de nouveaux instruments de mesure comme le *baromètre anéroïde** ou le *manomètre de BOURDON **, tous deux basés sur la déformation d'un organe sous l'effet de la pression [*ibid.*, p. 261-262], types d'instruments qui vont par la suite être très utilisés en complément du *manomètre** classique à colonne de liquide.

54. Les cahiers de DEVILLE montrent aussi une relation avec le fabricant Jules SALLERON (1829–1897) situé au 24 rue Pavée-au-Marais Paris en juillet 1866 concernant la fourniture d'une méthode de calcul d'un coefficient de correction d'un baromètre par exemple [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier 10, 1866-1867, manuscrit II-16, feuillet 18].

55. DEBRAY 1867, p. 603.

années 1850 ne descendent qu'à quelques millimètres de mercure⁵⁶. La pompe est conçue à partir de 1855 et présentée au public au 1858⁵⁷. La figure VIII.3 en donne un exemple avec un descriptif sommaire du fonctionnement. Celle du laboratoire de l'ENS* présente certainement quelques modifications, puisqu'elle est conçue spécialement par ALVERGNIAT, mais suit ce modèle⁵⁸.

Au départ, le vase H est en position haute et du mercure emplît la machine jusqu'au niveau supérieur RR'. Un robinet A muni de deux conduits (l'un transversal perpendiculaire au plan de la figure et l'autre courbe : mn) est ensuite tourné pour fermer le vase G. Le vase H est descendu en position basse. Le mercure vient le remplir et libère un espace vide en G. Par action sur le robinet A, le vide peut être transmis à la chambre B. Plusieurs séquences de ce type permettent d'obtenir un vide très poussé. La chambre B communique avec un manomètre à mercure C et peut être reliée à un autre manomètre par la sortie b. Le robinet F permet la communication avec un récipient à mettre sous vide. La machine est solidement fixée sur un support en bois. Dans des versions ultérieures, un système de poulie permet d'actionner le réservoir H.

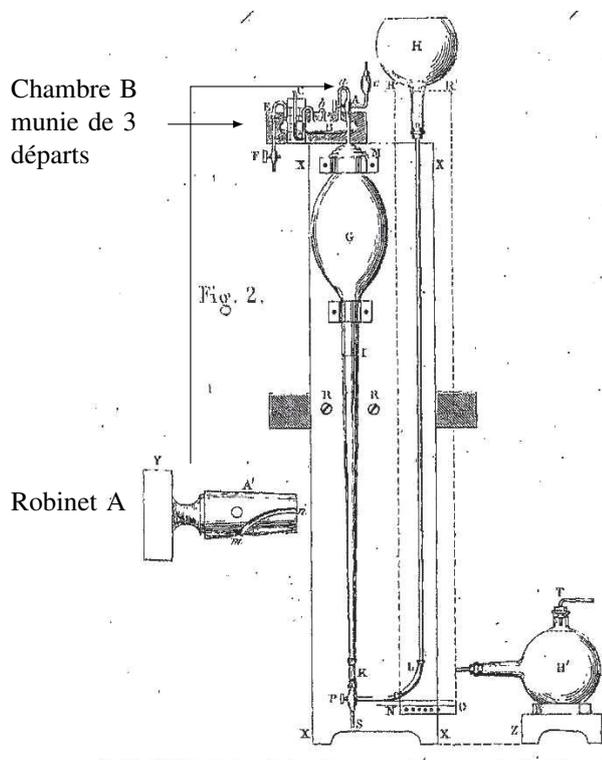


FIGURE VIII.3 – Machine à vide de GEISSLER (utilisée et décrite par F.-A. MORREN) [MORREN 1865]

La présence de cette pompe dans les travaux de DEBRAY pose question et incite à une recherche sur sa diffusion dans les laboratoires de chimie français. On trouve effectivement trace de son utilisation dans un article des *Annales de chimie et de physique* en 1865 écrit par le doyen de la Faculté des sciences de Marseille, François Auguste MORREN⁵⁹. Le schéma de la figure VIII.3 provient de cet article. Les sources biographiques mentionnent une implication importante de MORREN dans la constitution de collections et l'acquisition d'appareillage. Ses travaux se situent à la fois en physique et en chimie⁶⁰. MORREN explique que la machine de GEISSLER lui « rend les plus continuels et les plus précieux services » depuis plus de six années. Il l'a donc adoptée tout de suite après sa présentation au public. Il indique également que cette

56. Voir : [TURNER 1983, p. 104]. Le millimètre de mercure est une unité de pression aussi appelée *Torr*. 760 millimètres de mercure correspondent à la pression atmosphérique. Voir l'annexe B pour les ordres de grandeurs des pressions atteintes par les machines pneumatiques.

57. *Ibid.*, p. 104.

58. On peut trouver des illustrations plus complètes dans des catalogues de fabricants : [ROUSSEAU 1888, p. 217] et [FONTAINE 1891, p. 416]. Voir aussi : [TURNER 1983, p. 104].

59. Voir la page 185 pour quelques éléments de biographie de MORREN.

60. [En ligne : PETIT et BERNARD 2008, p. 15-16, consulté en avril 2014].

machine n'est ni fatigante ni sujette à une usure importante et permet de faire des vides poussés dans des espaces restreints de l'ordre d'un litre⁶¹. On comprend donc en quoi le transfert de cette machine de la physique vers la chimie est favorable : elle nécessite peu de maintenance mécanique, convient aux expériences dans des petits volumes et repousse les limites du vide. Enfin, MORREN mentionne également un « éminent professeur de Paris », dont il ne donne pas le nom, vantant également les mérites de la machine⁶². Peut-être s'agit-il de DEVILLE ou DEBRAY.

Cette source montre que l'intérêt pour la réalisation technique du vide dépasse le laboratoire de l'ENS et se retrouve dans d'autres laboratoires, y compris en province. MORREN apparaît d'ailleurs même comme *leader* dans ce domaine. Les chimistes parisiens n'ont donc pas le monopole des innovations techniques dans les laboratoires à ce moment. Ensuite, elle prouve un intérêt général lié à la réactivité chimique en voie sèche dans les années 1860. En effet, MORREN n'est pas étranger à ma problématique de recherche car il publie dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* des observations de combinaisons chimiques sous l'action de l'étincelle en *eudiomètre électrique** en 1859, « De quelques combinaisons gazeuses opérées sous l'influence électrique »⁶³. Il y relate tout particulièrement la synthèse d'ammoniac mais aussi de composés hydro-carbonés. La mécanique chimique n'est pas le but premier de MORREN⁶⁴, mais ce dernier estime cependant que ces observations doivent être publiées car elles sont dignes d'intérêt. C'est pourquoi il entre en conflit avec BERTHELOT sur un problème d'antériorité concernant la synthèse de l'acétylène sous l'action de l'étincelle électrique (voir la page 195).

Finalement, les travaux entrepris par les chimistes parisiens de référence sur la réactivité en voie sèche, DEVILLE, DEBRAY ou BERTHELOT, ne dominent pas les travaux de province par leur sophistication technique. Nous trouvons plutôt un contexte national global dans lequel les chimistes sont à l'affût de techniques disponibles pour résoudre ces problèmes du moment. La position favorable de quelques laboratoires parisiens comme ceux de l'ENS ou du Collège de France est due à leurs possibilités d'accumuler ces techniques.

La trompe de SPRENGEL, dans la lignée des trompes à eau Des études de DEVILLE de 1870 sur la réduction des oxydes de fer et l'oxydation du fer (voir la page 288) mentionnent une autre machine à vide fabriquée par un ingénieur de Londres, HARRISSON, et perfectionnée par ALVERGNIAT. Il s'agit de la *pompe de SPRENGEL **, que DEVILLE prétend, dans cette publication, préférer à la pompe GEISSLER⁶⁵. Cette machine, présentée en 1865 dans un numéro du *Journal of the Chemical Society*, est basée sur le principe de la trompe à vide, c'est-à-dire sur l'effet d'aspiration provoqué par l'écoulement d'un liquide à grande vitesse⁶⁶. Les schémas donnés par SPRENGEL sont donnés avec quelques explications techniques en figure VIII.4⁶⁷. L'historien G. TURNER la présente comme une amélioration de la machine de GEISS-

61. MORREN 1865, p. 320.

62. *Ibid.*, p. 320.

63. MORREN 1859.

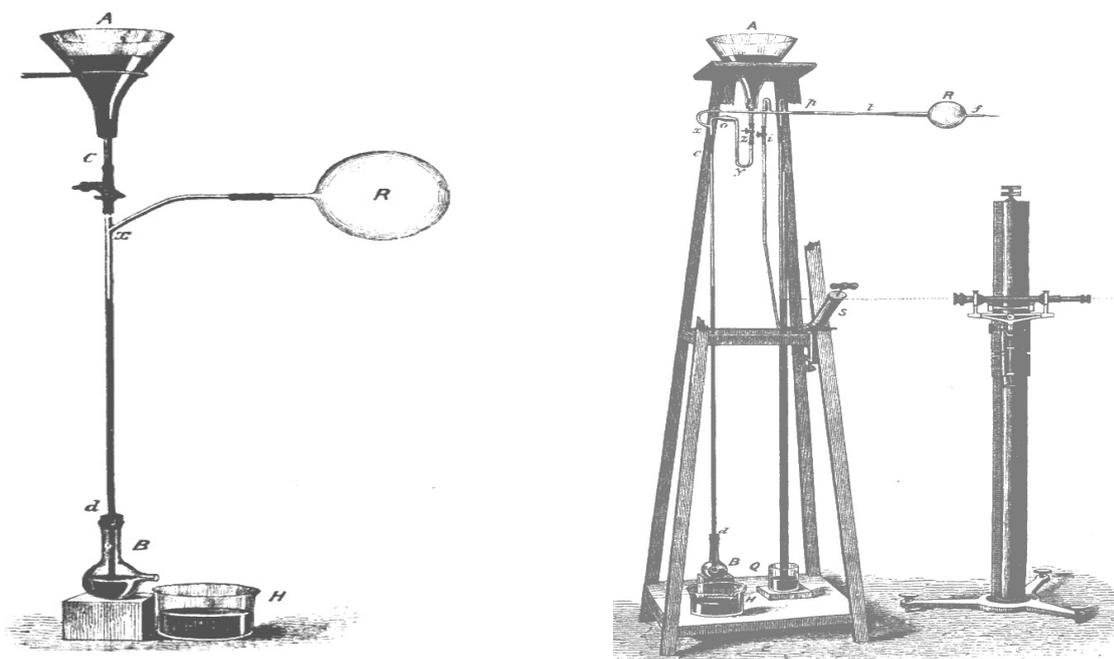
64. Il indique que cette observation prend place dans des recherches sur la « lumière électrique » et la « stratification qu'elle présente dans des gaz soumis à des pressions moins et plus grandes que la pression atmosphérique » [*ibid.*, p. 342].

65. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1108.

66. SPRENGEL 1865.

67. Ces schémas sont empruntés à la publication de SPRENGEL de 1865 : « Researches on the Vacuum » [*ibid.*].

LER parce qu'elle fonctionne avec du mercure mais elle n'est cependant pas basée sur le même principe. Celle de GEISSLER reproduit l'expérience d'Evangelista TORRICELLI (1608–1647), consistant à libérer un espace vide par abaissement du liquide tandis que celle de SPRENGEL est basée sur le principe de l'aspiration des gaz par le mouvement du mercure, comme dans la trompe à eau⁶⁸. Hermann Johann Philipp SPRENGEL (1834–1906) est un allemand naturalisé britannique qui travaille au *Royal College* à partir de 1862. Sa pompe connaîtra de nombreux développements avec, en particulier, des améliorations techniques sur la remontée du mercure. La Maison ALVERGNIAT en a effectivement fabriqué une ou plusieurs versions⁶⁹. Son catalogue de 1887 montre d'ailleurs un grand choix de ces machines à vide pour lesquelles elle est devenue spécialiste⁷⁰.



Du mercure s'écoule dans un tube depuis un entonnoir jusque dans un récipient de récupération, provoquant un effet d'aspiration. Sur le côté de ce tube vertical est soudé un tube latéral permettant la connexion à un récipient dans lequel on veut faire le vide (noté R dans chacun des deux schémas). Dans la réalisation pratique, une pompe manuelle (S) permet d'atteindre un premier vide puis une valeur plus poussée est obtenue par la chute de mercure dans le tube cd. À droite est représenté un appareil de visée permettant de lire le niveau d'un tube manométrique à mercure, mesurant la valeur de vide atteinte. Le mercure est cycliquement remonté dans l'entonnoir supérieur [SPRENGEL 1865].

FIGURE VIII.4 – Machine à vide de SPRENGEL- À gauche, le schéma de principe ; à droite, la réalisation pratique [SPRENGEL 1865]

68. SPRENGEL prend d'ailleurs soin de distinguer ces deux principes dans son article. Voir : [ibid., p. 9-10].

69. Voir [TURNER 1983, p. 105]. Une photo d'un dispositif commercialisé par les frères ALVERGNIAT est donnée. On trouve aussi des exemples dans le catalogue du fabricant LEYBOLD de 1900/1905 [*Catalogue des appareils pour l'enseignement de la physique construits par E. Leybold's Nachfolger 1900-1905*, p. 202] ou du fabricant FONTAINE de 1891 [FONTAINE 1891, p. 416]. Dans ce dernier, une trompe de SPRENGEL remontant automatiquement son mercure grâce à une pompe à eau est également répertoriée [ibid., p. 413].

70. [ALVERGNIAT FRÈRES 1887, p. 27-34]. Ce type de lien avec des fabricants d'instruments a déjà été mis en évidence dans la période précédente. Voir par exemple la conception d'un appareil destiné à détecter une augmentation de température montrant la relation au fabricant ALVERGNIAT (voir la page 198) ou les liens avec le fabricant WIESNEGG (pages 67 et 54).

VIII.1.2.3 Les hautes pressions pour l'étude des flammes (1870)

Le « laboratoire haute pression » acquis à la fin des années 1860 pour étudier les flammes est un dernier exemple d'équipement traduisant une nouvelle compétence technique du laboratoire. L'objectif de DEVILLE est d'approfondir la question de l'influence de la pression sur les températures de flammes, sujet à ce moment chargé d'enjeux⁷¹. À la fin des années 1860, la cour du laboratoire de l'ENS voit arriver une bien curieuse installation mise en place grâce à l'intervention du Ministère de la marine. Elle comporte deux coffres de chaudières à vapeur réunis ensemble pour former un laboratoire clos, parfaitement hermétique, destiné à accueillir des expériences sous haute pression. Deux tubulures verticales permettent d'entrer dans cette enceinte. Le volume total de 40 mètres cubes peut supporter des pressions allant en théorie jusqu'à 11 bars obtenues par un compresseur entraîné par une machine à vapeur⁷². Des expériences sur les flammes y sont menées. Elles montrent notamment que leurs températures sont plus élevées à haute pression, ce qui indique que l'état de dissociation du gaz produit par combustion y est moins fort puisque les gaz se sont combinés en plus grande quantité et libèrent donc plus de chaleur⁷³. DEVILLE signale ces expériences dans une publication de 1872, « Sur la mesure des températures très élevées et sur la température du soleil »⁷⁴. Outre cette ouverture remarquable sur une question astronomique, on y trouve à nouveau la volonté de chercher une analogie entre dissociation et vaporisation avec la mention de travaux commencés depuis deux ans avec GERNEZ destinés à montrer que la température du dard de la flamme oxydrique augmente avec la pression. Cette indication permet donc de situer l'installation du système aux environs de 1870. On trouve quelques autres traces du début de cette acquisition d'abord dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1868 portant sur la température des flammes et leur relation à la pression⁷⁵, puis dans une discussion de l'Académie des sciences du premier semestre de 1869 où DEVILLE répond à l'interpellation d'un astronome italien, SECCHI, sur la possibilité d'étudier la lumière spectrale de l'hydrogène à de fortes pressions afin de répondre à des questions concernant la lumière solaire. DEVILLE lui répond qu'il est en attente de dispositifs du Ministère de la marine sous deux mois et l'invite à venir les utiliser⁷⁶. Dans la publication de 1872 concernant la lumière du soleil justement, il cite l'exemple d'une expérience sur la flamme oxyde de carbone/oxygène qui fond sans peine le platine à 1,7 atmosphères⁷⁷. Il montre également que ces études se situent par rapport à celles de BUNSEN, FRANKLAND et le professeur des Mines Eugène VICAIRE (1839–1901), toutes consacrées à l'influence de la pression sur les flammes⁷⁸. DEVILLE n'hésite pas à prendre des risques dans ces travaux. Il est en effet dangereux d'entrer dans une enceinte sous haute pression puis de revenir brutalement à la pression atmosphérique. Il en est conscient puisqu'il explique que l'on ne s'expose à aucun danger sérieux « quand on prend quelques précautions indiquées par la pratique des

71. Voir en particulier la critique de VAN DER KOLK (voir la page 166) et les travaux du professeur des Mines Eugène VICAIRE (1839–1901) (voir la page 353).

72. GERNEZ 1894, p. 45-46.

73. [*ibid.*, p. 46].

74. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1872.

75. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1868, p. 1093.

76. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1869b.

77. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1872, note de bas de page 149-150.

78. Sur VICAIRE et BUNSEN, voir la page 353.

appareils employés dans la construction des piles de pont »⁷⁹. Les pressions utilisées n'ont pas l'air d'avoir dépassé 2,7 atmosphères⁸⁰ mais GERNEZ indique néanmoins dans sa notice biographique que ces travaux durent être interrompus car DEVILLE commençait à montrer des « désordres [cardiaques] inquiétants »⁸¹.

Cette recherche de hautes pressions dans les laboratoires de chimie prend de l'ampleur à la fin des années 1860 et comme pour les hautes températures dans les années 1850, elle nécessite d'avoir recours aux techniques industrielles. C'est pourquoi nous trouvons l'ingénieur des Mines, Louis CAILLETET⁸², sur cette question, mais cette fois sur des réactions limitées par le dégagement d'un gaz. Un de ses *Compte-rendu de l'Académie des sciences* intitulé « De l'influence de la pression sur les phénomènes chimiques » expose en 1869 un dispositif permettant de réaliser un laboratoire haute pression beaucoup plus petit que celui de DEVILLE en associant une pompe hydraulique puissante et un réservoir en fonte sur lequel est adapté un « tube-laboratoire » en verre. Celui-ci est fermé d'un côté par un bouchon vissé et relié au réservoir par un tube capillaire en cuivre permettant de le manœuvrer librement. Les pressions atteintes sont très élevées, 250 à 300 atmosphères⁸³. CAILLETET étudie dans ce tube-laboratoire des réactions d'acides sur des métaux⁸⁴ et conclut que « la pression fait obstacle d'une manière puissante à la réaction chimique » en raccrochant ses travaux à ceux de DEBRAY et GERNEZ signalés par DEVILLE dans les « Leçons sur l'affinité » de 1867 (voir la page 165). Il se met dans l'optique de la dissociation en assimilant le dégagement des gaz à une ébullition et en réfutant l'utilité de la notion d'*affinité élective**. Il essaie également des réactions chimiques dans le « vide de la machine pneumatique »⁸⁵.

Dans la continuité de l'importation au laboratoire de l'ENS de techniques manufacturières de chauffe, ces dispositifs à haute pression montrent donc comment, dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, des ressources techniques de grande ampleur sont utilisées pour mettre en questions et en expériences les flammes, grands sujets d'interrogations des métallurgistes et des spectroscopistes. Ils permettent également de nouvelles directions en mécanique chimique en complément des hautes températures et l'on constate que la voie sèche est essentielle en ce qu'elle permet une diversification des paramètres influençant la réaction chimique. Le laboratoire de l'ENS ne perd pas son expertise technique dans ce domaine.

79. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1872, p. 150]. Certainement s'agit-il des précautions pour des opérateurs travaillant en profondeur. Dans une autre publication de 1868, il mentionne « l'expérience du pont de Kehl », situé à Strasbourg, et qui a nécessité la création de piliers en profondeur [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1868, p. 1093].

80. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1872, p. 150.

81. GERNEZ 1894, p. 46.

82. Voir la page 162 pour des détails sur la position de cet industriel par rapport au laboratoire de l'ENS.

83. CAILLETET 1869, p. 396.

84. *Ibid.*, p. 396-397.

85. *Ibid.*, p. 397-398.

VIII.2 L'appareil manométrique de DEBRAY pour prouver la « loi des tensions fixes »

VIII.2.1 Un appareil initialement conçu pour la dissociation du spath d'Islande (1867)

Une étude de DEBRAY publiée dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de 1867 et initiatrice d'une série de travaux importants sur la dissociation est rendue possible par les nouveaux moyens techniques décrits dans la section précédente. Elle a été retenue par la suite comme une recherche portant sur le carbonate de calcium. Pourtant, DEBRAY la rattache au « spath d'Islande »⁸⁶. Ce détail compte car il rappelle que la matière première est au départ considérée comme un minéral, objet d'étude privilégié au laboratoire de l'ENS. DEBRAY explique dans son article sur la dissociation du *dictionnaire de WURTZ* que la décomposition de ce minéral « est accusée par une altération facilement appréciable de la surface des cristaux [qui] devient alors opaque comme celle des cristaux efflorescents des sels de soude qu'on expose à l'action de l'air sec »⁸⁷ montrant le nécessaire savoir-faire minéralogique pour cette recherche. Le spath d'Islande, variété de carbonate de calcium, est susceptible de dégager du dioxyde de carbone à haute température en laissant de la chaux solide et DEBRAY entend approfondir la question de la dissociation sur cet exemple. Après avoir résumé les principales conclusions des leçons de Deville de 1864, notamment l'idée que, dans la dissociation des gaz, « la tension des éléments, séparés par la chaleur, [est] constante à une température déterminée » et croît avec cette dernière, il se propose d'établir que « la dissociation se produit également avec les corps solides formés par l'union directe de deux autres corps dont l'un est fixe et l'autre volatil, et que ce mode de décomposition est bien régi par la [même] loi fondamentale »⁸⁸. Il affiche donc l'objectif de recherche d'une loi, étendue au cas des solides libérant un gaz.

Le dispositif diffère des montages mis au point par DEVILLE par son principe : c'est un appareil *fermé* permettant de contrôler la température, de faire le vide et de mesurer la pression (voir la figure VIII.5). Le dispositif est donc cousin des *ébulliomètres**. On pourrait se demander justement pourquoi DEVILLE n'a pas cherché à reproduire l'équivalent d'expériences d'ébulliométrie, à ce moment déjà anciennes, pour valider l'analogie entre dissociation et vaporisation plutôt que d'imaginer une série d'appareils ouverts entre 1863 et 1865. La raison essentielle est d'ordre technique car dans les cas étudiés par DEVILLE, la mesure précise de très hautes températures et la détermination directe de pressions partielles ne sont pas réalisables avec les moyens de l'époque⁸⁹. Mais une deuxième raison réside dans le fait que, dans les mélanges de gaz, la tension de dissociation est difficile à définir⁹⁰ et donc, à mesurer, tandis qu'ici avec un solide libérant un seul gaz, cette ambiguïté n'existe pas. C'est pourquoi DEVILLE, dans ses « Leçons sur l'affinité » de 1867, décrit longuement des expériences de DEBRAY et GERNEZ dans lesquelles est examinée la limitation de réactions chimiques, en système clos, grâce à la mesure de

86. DEBRAY 1867, p. 603.

87. DEBRAY 1869-1908, p. 1176.

88. DEBRAY 1867, p. 603.

89. Une tentative de montage fermé existe cependant. On en trouve trace dans les cahiers de laboratoire de 1861-62, mais aucune publication ne le cite. Le produit utilisé est le chlorhydrate d'éthylamine [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Cahier d'expérience n°8, 1861-1862, manuscrit II-14, feuillet 184].

90. Voir les pages 140, 149.

la pression (voir la page 165)⁹¹. C'est une voie prometteuse que DEBRAY effectivement, décide de suivre.

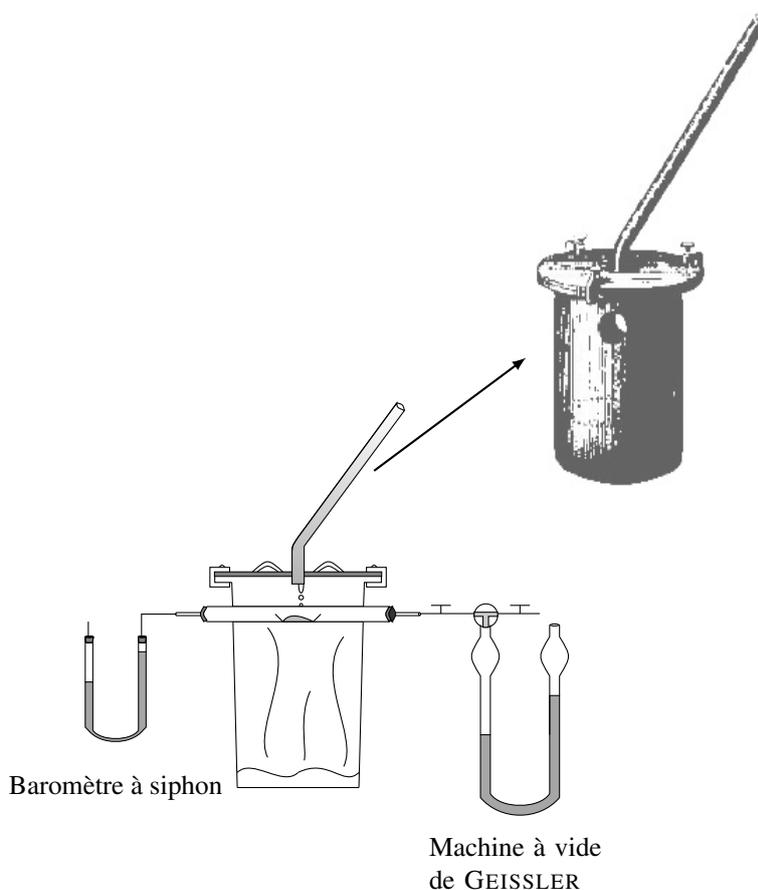


FIGURE VIII.5 – Appareil de DEBRAY pour l'étude de la dissociation du spath d'Islande (reconstitué d'après [DEBRAY 1867] - Schéma supérieur : [DEBRAY 1869-1908, p. 1171])

L'appareil comporte un tube en verre ou en porcelaine vernissée contenant une nacelle de platine remplie de spath d'Islande et introduit horizontalement dans un système de chauffage identique à celui mis au point par DEVILLE et TROOST pour les mesures des densités de vapeurs (voir la page 73). Rappelons qu'il s'agit de bouteilles à mercure en fer accueillant des bains-marie maintenus à température constante par ébullition de mercure, soufre, cadmium ou de zinc. La bouteille est percée de deux trous sur les côtés dans lesquels vient se loger un tube en fer qui sert de support à celui contenant la nacelle (voir la figure VIII.5). Comme dans les cas des montages étudiés précédemment, se posent plusieurs problèmes de conception qui ne peuvent être surmontés que par un savoir-faire technique en hautes températures. Par exemple, dans le cas de l'ébullition du zinc, il est impossible d'utiliser pendant une longue durée les bouteilles en fer, qui finissent par se corroder. D'autres bouteilles en terre sont donc conçues ainsi qu'un dispositif de chauffage différent, à base de coke au lieu de gaz d'éclairage⁹². DEBRAY est donc dans ces études dans la même optique que DEVILLE, recourant à la technicité de haute

91. Ces expériences montrent que le dégazage est limité par la pression du gaz dans l'atmosphère au contact de la solution. Des phénomènes déclenchés par des corps poreux qui apporteraient avec eux, en surface, une « atmosphère d'air » sont également classés dans cette catégorie par DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 60-62].

92. DEBRAY 1867, p. 1176-1177.

température spécifique au laboratoire de l'ENS. La comparaison avec les montages de mesure de densité montre par ailleurs qu'il modifie la récupération des vapeurs servant au chauffage. Dans l'appareil conçu par DEVILLE et TROOST, celles-ci étaient récupérées dans un récipient extérieur alors qu'ici, elles sont renvoyées à l'état liquide dans la bouteille à mercure par un long tube extérieur qui assure leur condensation. Il s'agit donc d'un chauffage à reflux, suivant un principe attribué à Edward FRANKLAND, chimiste anglais très productif sur le plan technique dont j'ai parlé en première partie (voir la page 191). Enfin, l'appareil doit son efficacité à l'utilisation du vide. Le tube est connecté d'un côté à un [baromètre à siphon*](#) et de l'autre, à une pompe à vide de type GEISSLER fournie par le fabricant d'instruments ALVERGNIAT ⁹³. Ces connexions sont réalisées par le masticage de tubes en verre fin sur le tube en porcelaine ⁹⁴. On peut donc, dans ce montage fermé, mesurer des pressions de dissociation. La machine de GEISSLER quant à elle permet à la fois de faire le vide, de retirer du gaz produit et d'introduire un autre gaz. Elle joue donc un rôle central.

Les expériences conduites sont de deux types. D'abord, le spath d'Islande est porté aux quatre températures des bains ⁹⁵. DEBRAY montre qu'à chaque expérience correspond une pression fixe de gaz, limitant la décomposition, et croissante avec la température. Cependant ces pressions sont annoncées avec une assez grosse incertitude, j'y reviens ensuite. Il vérifie que ce gaz est du dioxyde de carbone. Si du gaz est retiré grâce à la pompe à vide, la décomposition reprend jusqu'à ce que la même valeur de pression soit atteinte. Le produit solide de la décomposition, la « chaux vive », est ensuite mis en contact avec du dioxyde de carbone introduit par la machine de GEISSLER. La chaux est alors recarbonatée jusqu'à ce que la pression du dioxyde de carbone atteigne la même valeur que celle mesurée à la même température lors de l'expérience de dissociation ⁹⁶.

VIII.2.2 Comment l'appareil garantit la validité de la loi des tensions fixes

Cette étude est remarquable dans la mesure où DEBRAY y parle dès le premier paragraphe d'une « loi fondamentale » qui aurait été établie par DEVILLE et cherche à l'étendre au cas d'un solide libérant un gaz. Cette loi, dans les termes de DEBRAY est la suivante :

Certains composés gazeux ou volatils se décomposent d'une manière partielle et progressive à mesure que la température s'élève. On obtient alors un mélange formé par les gaz résultant de la décomposition du corps primitif et par la partie de celui-ci qui n'a pas été décomposée, mélange où la tension des éléments, séparés par la chaleur, constante à une température déterminée, croît avec cette température ⁹⁷.

93. Sur la [pompe de GEISSLER *](#), voir la page 260 et sur le fabricant d'instruments ALVERGNIAT, voir la page 199.

94. Pour la connexion au baromètre, un tube en cuivre prolonge ce raccord. Voir le descriptif dans : [DEBRAY 1869-1908, p. 1177].

95. 350°C pour le mercure, 440°C pour le soufre, 860 °C pour le cadmium et 1040°C pour le zinc. Je rappelle qu'il s'agit des températures estimées à cette époque par DEVILLE et TROOST, différant des valeurs connues actuellement.

96. Dans cette expérience, la quantité de dioxyde de carbone est introduite en quantité inférieure à celles qui conduirait à la carbonatation totale de la chaux [DEBRAY 1867, p. 604]. DEBRAY établit également que ce phénomène d'absorption du dioxyde de carbone par la chaux ne peut commencer qu'à haute température (1040°C, celle de l'ébullition du zinc) et s'accroît par diminution de la température à condition que le refroidissement soit lent [*ibid.*, p. 605].

97. *Ibid.*, p. 603.

Une loi représente une relation régulière et de portée universelle entre des phénomènes. L'affirmation d'une *loi* venant des travaux de DEVILLE pose plusieurs problèmes à ce stade des recherches sur la dissociation. Tout d'abord, seule une analogie a été établie par DEVILLE dans ses « Leçons sur la dissociation ». De plus, les ambiguïtés sur la définition de la tension de dissociation ne lui ont pas permis d'annoncer une loi numérique. D'ailleurs, la publication de DEBRAY pose également question de ce point de vue car les mesures ne sont qu'au nombre de quatre et sont trop imprécises pour induire véritablement l'existence d'une loi numérique : la tension est nulle pour 350°C, insensible pour 440°C, de 85 millimètres de mercure pour 860°C et de 510 à 520 millimètres de mercure pour 1040°C⁹⁸. Obtenir une loi fondée sur un grand nombre de mesures précises ne semble donc pas obligatoire pour DEBRAY. Enfin, le début de la publication comporte la même ambiguïté que celle mise en évidence dans les recherches de DEVILLE de 1861/1865 à propos de la définition précise de l'état dissocié. L'appareil de DEBRAY donne la pression de dioxyde de carbone, corps composé, qu'il assimile à ce qu'il a appelé dans son préambule la « tension des éléments ». Pour DEVILLE comme DEBRAY, l'état exact d'un mélange gazeux pose donc problème et la définition des tensions de dissociation est énoncée avec une part de flou. Pourquoi et comment DEBRAY est-il alors en mesure d'afficher une loi⁹⁹ ? Je vais maintenant montrer que ce but est atteint non pas par une induction basée sur la précision des mesures mais grâce à la mise au point d'une technique adaptable à plusieurs types de phénomènes et proposant de manipuler cette loi encore en devenir.

VIII.2.2.1 Une technique qui fait preuve en permettant la convergence de phénomènes

Avant d'examiner le rôle de l'appareil dans les raisonnements, on peut d'abord supposer que DEBRAY cherche à venir au secours de DEVILLE qui voit ses leçons soumises à de fortes critiques et commence à entrer en conflit avec les atomistes¹⁰⁰. Il est donc indispensable pour les membres du laboratoire de l'ENS d'annoncer rapidement une loi, c'est-à-dire de condenser le cadre conceptuel de la dissociation sous forme d'un énoncé présentant un caractère d'universalité. Le rappel de cette situation permet de comprendre l'urgence dans laquelle semble se trouver DEBRAY pour énoncer cette loi.

Le premier moyen sur lequel il s'appuie pour la rendre fortement probable est de faire converger les résultats de DEVILLE sur les gaz avec d'autres recherches plus anciennes datant des années 1830-1850 et concernant le rôle de la pression dans les réactions chimiques. Parmi celles-ci, Georges AIMÉ (1810–1896) en particulier, ancien élève de l'École normale, présente en 1837 devant la Faculté des sciences de Paris une thèse intitulée *De l'influence de la pression sur les actions chimiques*¹⁰¹. Pierre DUHEM a écrit un article historique à ce sujet en 1908¹⁰². Il situe d'abord ces recherches dans l'optique de LAVOISIER et LAPLACE pour lesquels un corps est dans un état d'équilibre lorsque les attractions d'agrégation, la force expansive du calorique et la force exercée par la pression extérieure se compensent¹⁰³. Il s'agit aussi de repartir des

98. *Ibid.*, p. 603-604.

99. On peut s'étonner de plus qu'il n'attende pas d'avoir présenté plusieurs autres exemples de dissociation de solides annoncés à la fin de l'article [*ibid.*, p. 606].

100. Par exemple du néerlandais SCHROEDER VAN DER KOLK à laquelle DEVILLE est obligé de répondre en 1867 (voir la page 166) [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867]. Voir aussi les controverses naissantes sur les densités de vapeurs (pages 73 et 96).

101. La thèse est préparée au Collège de France avec Félix SAVART (1791–1841) [SOULU 2016, p. 68].

102. [DUHEM 1908]. Cet article est classé avec les sources secondaires en raison de sa nature historique.

103. Cela correspond à leur représentation des états de la matière (voir la page 109).

expériences des anglais James HUTTON (1726–1797) et James HALL ayant montré au début du XIX^e siècle que le calcaire ne se décompose pas en chaux et gaz carbonique à très haute pression, ce qui indique que ce facteur doit être pris en compte pour expliquer les transformations chimiques¹⁰⁴. Deux interprétations s'opposent : HUTTON pense que la pression supportée empêche la libération du gaz carbonique, comme LAVOISIER explique que la pression est la cause du maintien d'un corps dans un état liquide. DALTON considère quant à lui que la présence d'une atmosphère ralentit seulement la diffusion d'une vapeur mais que la quantité de vapeur formée dans un récipient est la même en présence ou en l'absence d'un gaz étranger¹⁰⁵. Le point de vue de Dalton est assez rapidement adopté, par exemple en France par Jean-Baptiste BIOT. Dans ce contexte, AIMÉ reprend les expériences de HUTTON et montre en effet que la décomposition du calcaire est limitée seulement par la pression de l'acide carbonique et non par la pression totale. DUHEM estime que ces travaux sont précurseurs de ce que DEVILLE appellera la « dissociation » bien qu'AIMÉ, ne fasse pas le lien entre pression de gaz carbonique et température et que ses expériences soient basées sur l'action de solutions acides sur le calcaire et non pas sur l'effet de la chaleur¹⁰⁶. De plus, la recherche de DEBRAY prend véritablement sens par rapport à la série de travaux qui la précède, ce dont ne bénéficiait pas AIMÉ¹⁰⁷.

D'autres travaux antérieurs à ceux d'AIMÉ concernent l'influence de la pression, par exemple, en France, en 1828, ceux de Jacques BABINET (1794–1872), polytechnicien, ancien élève de l'École d'application de l'artillerie et du génie de Metz. Il présente dans les *Annales de chimie et de physique* un « moyen de mesurer plusieurs actions chimiques » grâce à un dispositif inspiré de la [marmite de PAPIN](#) * permettant de réaliser des réactions en vase clos entre sels libérant un gaz. Un système mesure la « force élastique », ou pression. BABINET établit que cette dernière limite la réaction, qui s'interrompt lorsqu'une certaine pression est atteinte et estime que son dispositif devrait permettre de mesurer « l'énergie de l'action chimique »¹⁰⁸. En faisant finalement remonter ce type d'observation à des essais de 1818 liés au remplissage « d'armes à vent » par de l'hydrogène produit par réaction chimique¹⁰⁹, il montre qu'il existe donc plusieurs recherches sur l'effet de la pression depuis la fin du XVIII^e siècle, associant questions techniques et réflexions sur « l'énergie des réactions chimiques ». Enfin l'exemple des recherches de CAILLETET de 1869 décrites précédemment à propos d'un laboratoire haute pression montre que la question de la limitation d'une réaction chimique par la pression est plus largement travaillée à ce moment (voir la page 265).

La force de la création matérielle de DEBRAY réside donc premièrement dans sa capacité à rassembler dans une même perspective les faits établis par DEVILLE et cette catégorie d'expériences concernant la libération d'un gaz par un solide. En établissant des observations du même type que celles de Georges AIMÉ mais dans le domaine de la voie sèche, à savoir la limitation

104. HUTTON était géologue. Les expériences de HALL ont été communiquées en 1804 à la Société royale d'Edinburgh [DUHEM 1908, p. 369].

105. On reconnaît là un raisonnement lié à la notion de pression partielle, due à DALTON. Ces notions sont développées dans *Experimental essays on the constitution of mixed gases; on the force of steam and vapour from water and other liquids at different temperatures, both in a Torricellian vacuum and in air; on evaporation; and on the expansion of gases by heat*, Mem. Phil. Soc. Manchester, 5, 525, 1802. Les références sont données par DUHEM dans [ibid., p. 369].

106. Ibid., p. 371-372.

107. DUHEM le suggère d'ailleurs également : « H. DEBRAY undertook to transform this hypothesis into an experimental fact » [ibid., p. 376].

108. BABINET 1828, p. 183.

109. Ibid., p. 183-184.

d'une réaction par la pression en remplaçant l'action des acides sur le calcaire par l'augmentation de température, DEBRAY arrive à faire converger les avis sur l'existence probable d'une loi présentant un caractère d'universalité. Aucune source ne permet d'affirmer que DEBRAY a lu AIMÉ mais ce dernier étant un ancien élève de l'ENS, il est de mon point de vue probable que ses travaux soient connus de DEVILLE et DEBRAY. Par ailleurs, le lien entre ces deux types d'expérience est fait par DEVILLE la même année dans ses *Leçons sur l'affinité* professées devant la SCP* avec mention des recherches de DEBRAY sur la décomposition du carbonate de calcium (voir la page 165), ce qui montre la volonté au laboratoire de l'ENS de rassembler les deux phénomènes dans la catégories des dissociations ¹¹⁰.

VIII.2.2.2 Un appareil matérialisant la disposition du phénomène à entrer dans une loi

Une loi en tant que fait manipulable par une technique L'appareil mis au point par DEBRAY présente plusieurs caractéristiques qui en font un bon candidat pour manipuler avec simplicité la loi qu'il entend établir. En ce sens, il donne corps à la forte probabilité d'existence de la loi plus qu'il ne l'induit directement. Premièrement, le montage présente des fonctionnalités fiables. En complément du baromètre à siphon, le dispositif de chauffage est bien connu et renvoie à l'expertise en haute température du laboratoire de l'ENS tandis que l'utilisation d'une pompe de GEISSLER * montre l'usage de machines modernes, conçues par des fabricants réputés (voir la page 259).

Une loi n'est pas nécessairement quantitative dans beaucoup de sciences physiques avant la moitié du XIX^e siècle ¹¹¹. Il n'est donc pas inhabituel pour un chimiste de cette époque d'en affirmer l'existence dans des conditions métrologiques fragiles. Le montage est cependant porteur d'une promesse de précision métrologique, gage de modernité en chimie après les travaux quantitatifs de LAVOISIER où ceux du début du XIX^e siècle sur les poids atomiques les lois des proportions chimiques ¹¹². En effet, en lui donnant la forme des ébulliomètres, DEBRAY rapproche la chimie de la thermodynamique naissante et d'une expérience de physique bien normée. Comme les relations numériques donnant des pressions de vapeur saturantes sont désormais connues, le phénomène de dissociation est quasi-assuré de rentrer dans une loi analogue. DEBRAY n'a donc pas besoin de multiplier les mesures pour convaincre.

Ensuite, replacé dans des réflexions du XIX^e siècle siècle sur la science expérimentale, comme celles de CHEVREUL par exemple, l'appareil apparaît comme ingénieusement conçu pour permettre la mesure d'une propriété isolée d'un ensemble, ce que CHEVREUL appelle une « abstraction précise », qui constitue pour lui l'objectif de l'établissement d'un fait en physique ou en chimie ¹¹³. La proximité avec la métallurgie et la minéralogie semble estompée par cette allure de *banc de test* apte à accueillir toutes sortes de solides et à mettre à l'épreuve le concept de dissociation. Tout en désignant clairement la situation expérimentale permettant de manipuler la loi, il donne au concept de dissociation une dimension quantitative. En effet ici, et contrairement aux montages ouverts de DEVILLE de 1861/1864 dans lesquels aucune mesure de pression de dissociation n'existe, celle-ci est désormais possible.

Mais à ce stade, même si l'existence d'une loi est affirmée, rien n'est encore définitivement

110. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 60-63.

111. À ce sujet, voir : [KUHN 1977 (trad. 1990), p. 290-296].

112. Voir dans le glossaire : [loi des proportions définies*](#), [loi des proportions multiples*](#), [loi des volumes de GAY-LUSSAC *](#).

113. CHEVREUL 1856, p. 55.

démonstré. En particulier, son domaine de validité précis n'est pas totalement défini. Il va falloir attendre plusieurs années pour qu'un effort collectif produise un grand nombre de données numériques et aboutisse à l'accord qu'elle ne s'applique qu'aux solides libérant un seul gaz et qu'elle soit incorporée dans des traités universitaires. On ne la trouvera finalement définie précisément, avec ces conditions d'application, que plus tard sous le nom « loi des tensions fixes »¹¹⁴. J'utiliserai cependant ce nom par la suite pour plus de commodité.

La recherche d'un positionnement physico-chimique chez DEBRAY, autre cause du succès de la loi L'expérience n'a donc pas la force métrologique nécessaire pour induire numériquement la loi. Cependant elle la valide quand-même. Elle aide surtout à franchir un pas de plus dans la nouvelle ligne de recherche directrice ouverte par DEVILLE. Mais une dernière raison en fait une expérience significative sur le plan de l'histoire de la chimie : elle représente une forme de chimie physique naissante par une convergence méthodologique entre chimie et physique et par l'espoir donné que des théories du même type que celles des théories mécaniques de la chaleur pourraient expliquer les phénomènes chimiques. À cette époque CHEVREUL considère que l'objet de la physique est « l'étude des propriétés les plus générales de la matière brute ou inorganique »¹¹⁵, tandis que la chimie « ramène la matière à des types spéciaux, dont chacun est défini par un ensemble de propriétés qui n'appartient qu'à lui »¹¹⁶. L'appareil de DEBRAY oscille entre ces deux tendances.

Premièrement, l'expérience a un caractère typiquement chimique au sens où le définit CHEVREUL, en ce qu'elle convient à un corps bien particulier, le calcaire, et encore, il ne s'agit que du spath d'Islande. Ainsi, l'expérience apparaît difficile à reproduire. François-Marie RAOULT n'arrive pas en 1881 à obtenir les mêmes phénomènes et attribue cet échec aux conditions spéciales dans lesquelles DEBRAY s'était placé, en particulier le type de chaux employée¹¹⁷. L'aspect général du fait sera également contesté en 1873 par le chimiste allemand Jacob MYERS, à partir d'expériences sur l'oxyde de mercure. DEBRAY sera d'ailleurs contraint de répondre en expliquant que l'appareil ne convient pas à ce corps, ce qui lui fait donc perdre son caractère polyvalent¹¹⁸. D'ailleurs à la fin de l'article de 1867 sur le spath d'Islande, il cite des expériences sur l'oxyde de mercure, finalement non publiées car elles ont peut-être posé problème¹¹⁹. Mais parallèlement, par sa forme analogue à un ébulliomètre, l'appareil ressemble à un instrument mesurant une propriété physique générale. Il matérialise donc un balancement entre positionnement *physique* et *chimique*. D'une part, comme les appareils ouverts de DEVILLE, il tire son autorité du savoir-faire technique minéralogique du laboratoire¹²⁰, mais en même temps, il se présente comme un banc de test physique potentiel. Ces travaux, comme beaucoup de ceux qui

114. En 1868, ISAMBERT écrit dans sa thèse à propos de sels libérant de l'ammoniac : « la constance des tensions lorsque la température reste invariable étant ainsi établie comme loi générale » [ISAMBERT 1868, p. 130]. LE CHATELIER dans son traité sur les équilibres chimiques de 1888 la dénomme *loi des tensions fixes** [LE CHATELIER 1888, p. 9].

115. Par exemple : l'étendue, l'imperméabilité, la gazéité, la solidité, les effets de la chaleur [CHEVREUL 1856, p. 43-44].

116. *Ibid.*, p. 44.

117. Il étudie le phénomène en partant de chaux et de dioxyde de carbone [RAOULT 1881, p. 191]. Je montre aussi le cas du chimiste JOULIN en page 291, qui n'arrive pas à reproduire le phénomène sur d'autres types de carbonates avec autant de netteté.

118. DEBRAY 1873.

119. DEBRAY 1867, p. 606.

120. Cette réaction de décomposition du calcaire n'est pas déconnectée non plus d'un problème technique puisqu'elle correspond à celle qui se produit dans les fours à chaux.

vont suivre, ne se détachent donc que lentement du contexte minéro-métallurgique initial de la dissociation tout en visant à établir des lois à la manière des physiciens, par la recherche de la mesure d'une propriété générale, ce que je replace dans le contexte plus large constaté par T. KUHN sur la recherche de quantification dans toutes les sciences physiques au milieu du XIX^e siècle (voir la page 22). La volonté de DEBRAY de faire de la physique autant que de la chimie se voit également dans le classement de la publication dans la rubrique *physique* des *Comptes rendus de l'Académie des sciences*.

En proposant un type d'appareil fermé, que j'appellerai par la suite *type manométrique*, mesurant la relation entre pression de dissociation et température, DEBRAY crée donc un instrument-standard qui va permettre à la fois de résoudre des problèmes chimiques et de produire des séries de données rendant la dissociation incorporable dans des théories thermodynamiques.

VIII.3 Des standards expérimentaux pour la dissociation

VIII.3.1 Deux familles d'appareils fermés pour une accumulation de faits concernant la loi des tensions fixes

Au cours de la période postérieure à 1867, le laboratoire de l'ENS* produit une série d'études de dissociation chimique en voie sèche grâce à des protocoles matériels et des relevés de mesures standardisés. Elles sont récapitulées dans le tableau VIII.1 et peuvent être classées en deux groupes selon le type d'appareil utilisé¹²¹. L'un est calqué sur l'appareil de DEBRAY et consiste à mesurer une pression à température fixée (type « manométrique »), et l'autre correspond à la méthode des « vases clos », moins fréquente¹²². Les années 1867/1868 apparaissent alors comme un moment charnière au laboratoire en raison de l'intensification de ces recherches. L'utilisation d'appareils ouverts pour étudier la dissociation se fait quant à elle plus rare. On les retrouve essentiellement dans des applications minéralogiques ou métallurgiques¹²³. Ces appareils fermés vont devenir d'un usage très courant jusqu'au XX^e siècle et de véritables modèles d'études expérimentales pour l'approche de la dissociation, d'où mon choix du qualificatif *standard*¹²⁴. Quelques cas de travaux du laboratoire de l'ENS vont être étudiés afin de comprendre de quelle manière se normalise l'étude de la dissociation et comment elle permet d'aborder des questions complémentaires indiquées dans le tableau VIII.1. Les exemples choisis ne vont que jusqu'en 1872 car les travaux ultérieurs sont calqués sur ces modèles.

121. Ce tableau indique à chaque fois la publication principale les concernant.

122. La technique des vases clos est en revanche très utilisée, et revendiquée par BERTHELOT (voir la page 187).

123. Voir les pages 283 et 287.

124. En complément, voir les annexes F et G.

Référence	Titre de la publication	Type d'appareil fermé	Objectif complémentaire
DEBRAY 1867	Recherches sur la dissociation	manométrique	
HAUTEFEUILLE 1867c	Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique	vase clos	Synthèse minéralogique
TROOST et HAUTEFEUILLE 1868b	Sur la production du paracyanogène et sa transformation en cyanogène	vase clos	Isomérisation ^a
TROOST et HAUTEFEUILLE 1868a	Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène, et de la transformation inverse	manométrique	Isomérisation
ISAMBERT 1868	Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux	manométrique	Distinction entre combinaison et mélange
DEBRAY 1868a	Recherches sur la dissociation (suite)	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
C.-A. LAMY 1869	Sur un nouveau pyromètre	manométrique	Conception d'un thermomètre
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b	Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
DITTE 1870	Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
C.-A. LAMY 1870	Sur une nouvelle espèce de thermomètres	manométrique	Conception d'un thermomètre
DITTE 1872b	Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées	vase clos	Volatilisation apparente
JOULIN 1872	Recherches sur les doubles décompositions salines	manométrique	
TROOST et HAUTEFEUILLE 1874b	Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
TROOST et HAUTEFEUILLE 1874a	Sur le palladium hydrogéné	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
TROOST 1877a ^b	Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables	manométrique	Controverse sur les densités anormales à propos de l'hydrate de chloral ^c
H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1878	Dissociation des oxydes de la famille du platine	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
TROOST 1879	Sur de nouvelles combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique
TROOST 1881b	Sur de nouvelles combinaisons de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique avec l'ammoniaque	manométrique	Caractérisation d'une espèce chimique

a. Dans la continuité de cette étude : voir aussi [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873] sur l'acide cyanique et le phosphore.

b. Voir aussi : [TROOST 1877b], [TROOST 1877c], [TROOST 1878], [TROOST 1881a].

c. Cette controverse est analysée à partir de la page 369.

Tableau VIII.1 – Liste des travaux ayant recours à un appareil fermé de dissociation au laboratoire de l'ENS entre 1867 et 1881

VIII.3.1.1 Le standard « manométrique » inspiré de l'appareil de DEBRAY

Les mesures des tensions de dissociation des hydrates-1868 DEBRAY publie un deuxième article consacré à la dissociation en 1868 dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, « Recherches sur la dissociation (suite) »¹²⁵. Cette fois, le cas envisagé est celui de l'**efflorescence***, c'est-à-dire la libération de vapeur d'eau par un sel hydraté¹²⁶. D'emblée, DEBRAY classe ce phénomène dans la catégorie des dissociations en affirmant que lorsqu'on « mesure la tension de la vapeur d'eau émise par un sel hydraté dans un espace vide, on constate que cette tension varie avec la température, mais qu'elle est constante pour une température déterminée »¹²⁷. Le phénomène permet d'expliquer que le sel absorbe de l'humidité si la pression de vapeur d'eau dans l'air est supérieure à la tension de dissociation (cas de déliquescence) tandis qu'il en libère dans le cas contraire (efflorescence)¹²⁸.

DEBRAY établit deuxièmement l'existence de composés hydratés de formules différentes possédant chacun une tension de dissociation propre. Par exemple, le phosphate de soude initialement hydraté à 62,8%¹²⁹ et soumis à une déshydratation présente une tension de dissociation constante jusqu'à ce qu'il ne contienne plus que 50% d'eau. Pour DEBRAY, cela signifie que ce premier sel est une « combinaison d'eau et de phosphate à 14 équivalents d'eau d'hydratation » qui se dissocie jusqu'à ce qu'on n'ait plus que cette combinaison à 14 équivalents d'eau¹³⁰. Ensuite, elle « se dissocie à son tour, avec une tension moindre », traduisant l'existence d'un autre hydrate. C'est un cas qu'il rapproche de la dissociation du carbonate de chaux, à ceci près qu'au dessus de 50% en eau, il existe ce qu'il appelle des « combinaisons intermédiaires [...] entre le sel anhydre et le composé le plus hydraté »¹³¹. Il présente ensuite un tableau de mesures donnant ces tensions en fonction de la température, accompagnées du calcul de l'humidité relative, correspondant au rapport de la tension de vapeur notée f sur la pression de vapeur saturante notée F . La croissance de la tension de vapeur f en fonction de la température y apparaît clairement, avec des valeurs plus faibles pour le deuxième sel (voir la figure VIII.6)¹³². Cette publication n'est donc pas seulement une preuve de plus à l'existence d'une tension de dissociation fixe à une température donnée mais aussi l'exposé d'un moyen de déterminer la formule d'un composé chimique et d'en détecter la présence. Le montage apparaît ainsi comme un moyen d'investigation chimique. Il convient aussi de remarquer qu'aucune équation chimique n'est écrite par DEBRAY pour représenter l'efflorescence ou la déliquescence. Seules des formules brutes sont données dans le système des équivalents, par exemple « $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5+24\text{HO}$ » pour le phosphate de soude hydraté. Dans ces travaux de dissociation, contrairement aux recherches pharmaco-chimiques analysées au chapitre V, les équations chimiques ne sont pas des outils symboliques indispensables. C'est le tableau de dissociation qui compte pour le raisonnement.

DEBRAY ne décrit pas l'appareil en détail dans la publication de 1868 mais dans un ar-

125. DEBRAY 1868a.

126. Le phénomène inverse est la **déliquescence***, absorption d'eau à l'état vapeur par un sel.

127. DEBRAY 1868a, p. 194.

128. En outre, il établit qu'à la température de fusion d'un sel hydraté, la tension de vapeur d'eau ne varie pas, de manière analogue à la fusion de la glace [*ibid.*, p. 194-195].

129. Cela correspond à une formule donnée avec une notation en équivalents : $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5+24\text{HO}$ [*ibid.*, p. 195].

130. $2\text{NaO},\text{HO},\text{PhO}^5+14\text{HO}$.

131. DEBRAY 1868a, p. 196.

132. L'humidité relative est le rapport de la pression de vapeur d'eau sur la pression de vapeur saturante à la température considérée, notée « F ». DEBRAY trouve qu'elle est croissante, résultat qu'il propose de vérifier avec un **hygromètre à cheveu*** [*ibid.*, p. 197].

Températures.	Phosphate de soude contenant de 14 à 24 HO.		Phosphate contenant un peu moins de 14 HO.	
	f mm	$\frac{f}{F}$	f mm	$\frac{f}{F}$
12,3	7,4	0,694	4,8	0,452
16,3	9,9	0,717	6,9	0,500
20,7	14,1	0,776	9,4	0,517
24,9	18,2	0,777	12,9	0,551
31,5	30,2	0,819	21,3	0,618
36,4 (le sel est fondu).	39,5	0,877	30,5	0,678
40,0	50,0	0,901	41,2	0,750

FIGURE VIII.6 – Tableau de mesures pour la dissociation d'hydrates [DEBRAY 1868a]

ticle sur la dissociation contenu dans le *Dictionnaire de chimie pure et appliquée* de WURTZ publié à partir de 1869. La description du système de mesure de pression est brève, ce qui rend la reconstitution graphique du montage difficile¹³³. D'après mes recoupements, il s'agit vraisemblablement d'un système identique à celui décrit dans une publication de TROOST et HAUTEFEUILLE de 1873, « Études sur les transformations isomériques et allotropiques », comportant un tube dans lequel est introduit le solide et un petit manomètre latéral à mercure (voir la figure VIII.7)¹³⁴.

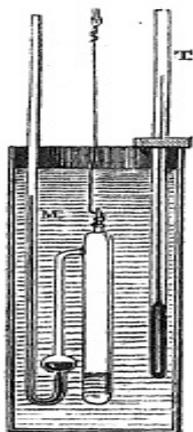


FIGURE VIII.7 – Tube muni d'un manomètre à mercure latéral placé dans un bain thermostaté pour la dissociation d'un solide (1868-1873) [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 265]

Après mise sous vide, le tube est scellé à la lampe. Le tout est placé dans un grand bain d'eau dont la température est maintenue constante et comportant une paroi transparente pour la lecture de la mesure de pression¹³⁵. Il s'agit donc d'une variante du type *manométrique*, avec des fonctionnalités techniques identiques à celles de l'appareil pour le spath d'Islande : un système de thermostatation, un vase clos, une mesure de pression et la possibilité de faire le vide. Les conditions de température étant plus douces que dans la dissociation du calcaire, le bain thermostaté à l'eau permet en revanche d'obtenir plus de valeurs, ce qui améliore la dimension métrologique de l'expérience. En complément des systèmes de vide, le laboratoire

133. DEBRAY 1869-1908, p. 1177-1178, tome 1.

134. TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 265.

135. Pour ce type d'expérience un chauffage au bain d'eau est suffisant car les températures sont de l'ordre de quelques dizaines de degrés Celsius [LESCOEUR 1889b, p. 380].

est donc désormais équipé d'étuves permettant d'assurer des températures constantes, d'autres exemples vont le confirmer.

Cette méthode de caractérisation des sels hydratés sera initiatrice d'autres travaux comme par exemple, la thèse d'Henri LESCOEUR en 1888, *Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues*¹³⁶ qui s'inscrit dans l'optique des travaux de l'ENS¹³⁷. LESCOEUR y défend en particulier l'approche de DEBRAY par rapport à des conclusions de travaux étrangers¹³⁸.

La transformation du paracyanogène en cyanogène-1868 Le « cyanogène » est un gaz dont le mode de préparation, donné au début du XIX^e siècle par GAY-LUSSAC, consiste à chauffer du cyanure de mercure qui se transforme d'abord en une matière solide noire puis libère le gaz cyanogène¹³⁹. Le solide est du paracyanogène, de même composition centésimale que le « radical cyanogène » mais résultant de l'association de plusieurs de ces radicaux¹⁴⁰. En 1868, au même moment que les travaux de DEBRAY, TROOST et HAUTEFEUILLE publient deux *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, « Sur la production du paracyanogène et sa transformation en cyanogène »¹⁴¹ et « Loi de la transformation du paracyanogène en cyanogène, et de la transformation inverse »¹⁴² destinés à expliquer le mode de production du gaz cyanogène et sa relation avec le paracyanogène. Dans cette étude, il est question de comprendre la transformation chimique entre deux corps qui répondent à la même formule centésimale mais qui sont cependant très différents, c'est-à-dire d'aborder la question de l'**isomérisation***. Ainsi, indiquent-ils que GAY-LUSSAC a trouvé avec le paracyanogène un véritable **isomère*** du cyanogène et qu'il serait intéressant d'examiner si cette transformation est comparable au changement de forme observé entre des corps simples composés d'un même élément comme le phosphore blanc et le phosphore rouge¹⁴³. Ces deux phénomènes sont à ce moment rapprochés l'un de l'autre. La dissociation est donc utilisée ici aussi pour résoudre un problème chimique plus général. Comme dans les travaux de l'ENS analysés jusqu'ici, les deux auteurs ne donnent pas d'équations chimiques mais s'appuient principalement sur des relevés de pression.

La première publication examine d'abord la production du cyanogène, c'est-à-dire la transformation du cyanure de mercure en paracyanogène puis en cyanogène et établit que la libération de gaz cyanogène à partir du paracyanogène n'est jamais complète. Un tube fermé conte-

136. Voir deux articles des *Annales de chimie et de physique* : [ibid.] et [LESCOEUR 1890].

137. Voir : [LESCOEUR 1889b, p. 378-381]. Sur LESCOEUR, voir page 257.

138. Exemple : ceux de WIEDEMANN [ibid., p. 383]. On retrouve ce positionnement de LESCOEUR dans une série de travaux précédant sa thèse. Voir : [LESCOEUR 1885], [LESCOEUR 1886] et [LESCOEUR 1887].

139. Voir les explications données dans les traités de l'époque par exemple celui de DUMAS [DUMAS 1828, p. 523, tome 1].

140. Voir : [ibid., p. 587, tome 7]. Avec les notations de DUMAS, le paracyanogène s'écrit $C^{12}Az^6$ et le cyanogène C^2Az . En termes de volumes, dans l'optique de la **loi des volumes de GAY-LUSSAC***, un volume de cyanogène est formé de deux volumes de carbone et d'un volume de diazote [ibid., p. 522-523, tome 1]. En notation actuelle, on écrit $N \equiv C - C \equiv N$ ou encore $(CN)_2$ pour le gaz cyanogène tandis que le paracyanogène est considéré comme un polymère de formule $(CN)_x$. DUMAS raisonne dans un système d'équivalents d'où la multiplication par un facteur deux pour l'élément carbone dans sa formule.

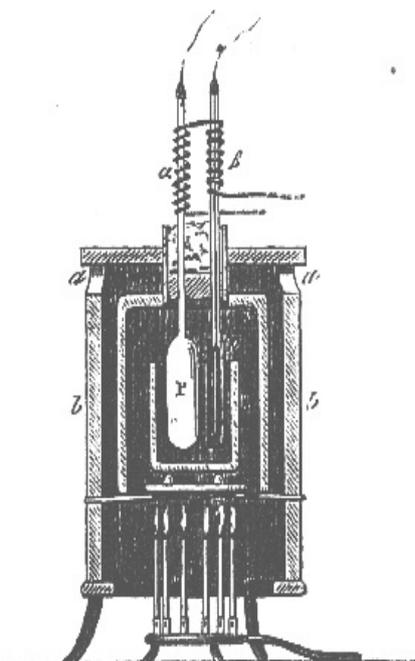
141. TROOST et HAUTEFEUILLE 1868b.

142. TROOST et HAUTEFEUILLE 1868a.

143. [TROOST et HAUTEFEUILLE 1868b, p. 735]. À cette époque la question de l'**isomérisation** et celle de l'**allotropie*** sont donc rapprochées. Nous verrons en deuxième partie à propos des travaux de Georges LEMOINE quels sont les enjeux autour du phosphore et de ces transformations des corps simples (voir la page 319). Notons que Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE a aussi travaillé sur la transformation allotropique du soufre (voir la fin de l'analyse des leçons sur la dissociation 152).

nant le cyanure de mercure est placé dans les bains de mercure et de soufre¹⁴⁴ puis dans une étuve spéciale à air atteignant des températures de l'ordre de 600°C¹⁴⁵. Il est établi que plus la pression de gaz cyanogène est forte, plus la proportion de paracyanogène restant est forte¹⁴⁶.

La deuxième publication fait le lien avec la dissociation. Elle démontre que du paracyanogène soumis à une température croissante libère du cyanogène en quantité limitée par une « tension de transformation », fixe pour une température donnée. Il s'agit donc d'un phénomène analogue à la décomposition du calcaire montré par DEBRAY. L'appareil est également conçu sur le modèle manométrique de DEBRAY : un tube de verre de Bohême est équipé de tubes capillaires de cuivre en relation avec un manomètre et une pompe de GEISSLER*. Les bains de soufre (estimé à 440°C) et de cadmium (estimé à 860°C) sont utilisés. Pour des températures variant de 502 à 640°C l'étuve spéciale à air est utilisée¹⁴⁷ (voir la figure VIII.8). Décrite ultérieurement dans une publication de 1873 par TROOST et HAUTEFEUILLE, elle comporte trois enveloppes concentriques en terre. On la chauffe par du gaz d'éclairage « convenablement réglé »¹⁴⁸.



L'étuve comporte plusieurs enveloppes concentriques emplies d'air qui se communiquent de la chaleur. L'espace intérieur contient le tube à dissociation et un appareil de mesure de la température [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873].

FIGURE VIII.8 – Étuve à air utilisée par TROOST et HAUTEFEUILLE à partir de 1868 [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 255]

Comme dans la publication de DEBRAY sur les hydrates (voir la page 275), cette étuve à air permet d'obtenir plus de points de mesure qui permettent la réalisation d'un tableau tendant à

144. Ceux mis au point pour les mesures de densité (voir la page 73).

145. TROOST et HAUTEFEUILLE 1868b, p. 736.

146. Ces pressions ne sont pas mesurées mais estimées par un calcul [ibid., p. 736]. Un procédé de purification du paracyanogène est également proposé [ibid., p. 738].

147. TROOST et HAUTEFEUILLE 1868a, p. 798.

148. [ibid., p. 796] et [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 255].

TEMPÉRATURES.	TENSIONS de transformation du paracyanogène.	OBSERVATIONS.
502 ^o	54 ^{mm}	Les nombres avec astérisques ont été obtenus avec le paracyanogène préparé par le cyanure d'argent (1). Les autres ont été fournis par le paracyanogène extrait du cyanure de mercure, et parfaitement débarrassé du métal (2).
506	56	
559	123*	
575	129*	
587	157	
599	275*	
601	318	
629	868*	
640	1310	

FIGURE VIII.9 – Tableau de mesures pour la dissociation du paracyanogène (TROOST et HAUTEFEUILLE 1868) [TROOST et HAUTEFEUILLE 1868a, p. 798]

normaliser la présentation des résultats et à faire reposer les faits sur des fondements quantitatifs plus solides que dans l'étude sur le spath d'Islande qui ne comportait que quatre mesures (voir la figure VIII.9). Associées aux études sur les hydrates, ces publications dessinent donc un type d'expérience et son relevé de mesures standardisé. Cependant, une fois de plus, l'expérience ne parle pas si simplement d'elle-même. En effet, des phénomènes parasites liés à l'absorption du cyanogène dans le paracyanogène doivent être contrôlés. De plus, la réaction inverse, transformation du cyanogène en paracyanogène, annoncée dans le titre de la publication n'est pas évidente à observer et se retrouve finalement rapidement évoquée en fin d'article¹⁴⁹. Il manque donc un élément de preuve à ces expériences.

La dissociation de chlorures ammoniacaux-1868 Cette année 1868 est également celle de la publication de la thèse de F. N. ISAMBERT, *Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux*. Il y présente un grand nombre de relevés de tensions de dissociation mais indique également en introduction que « l'étude de la dissociation est [...] très fructueuse, puisque, non seulement elle nous donne des renseignements précieux sur la manière d'agir des corps dans une circonstance déterminée, mais encore elle permet, dans un grand nombre de cas, de préparer des composés nouveaux, en nous faisant voir les conditions nécessaires à leur existence »¹⁵⁰. Il se rattache donc, d'ailleurs en les citant, aux objectifs de DEBRAY de caractérisation des hydrates (voir la page 275). Ces recherches montrent donc elles aussi une utilisation de la dissociation pour répondre à des problèmes de production et d'identification de corps, tout en établissant des faits de mécanique chimique. La thèse comporte la production du gaz ammoniac, l'absorption de ce gaz par des sels puis le « dégagement du gaz et la mesure de sa force élastique à diverses températures »¹⁵¹.

Les sels additionnés d'ammoniac sont essentiellement des chlorures et iodures métalliques¹⁵². Le procédé de production d'ammoniac, quant à lui, est inspiré du système de production d'hy-

149. TROOST et HAUTEFEUILLE 1868a, p. 797-799.

150. ISAMBERT 1868, p. 130.

151. *Ibid.*, p. 131.

152. Liste complète : le chlorure d'argent, l'iodure d'argent, le cyanure d'argent, le chlorure de calcium, l'iodure de calcium, le chlorure de magnésium, le chlorure de zinc, le protochlorure de mercure.

drogène de DEVILLE (voir la page 69). Il consiste à amener une dissolution ammoniacale saturée au contact de chaux, ce qui provoque une libération d'ammoniac¹⁵³. L'absorption de ce gaz sur un sel se fait soit en le faisant circuler en continu au contact du solide soit par introduction de gaz grâce à la pompe de GEISSLER* modifiée par ALVERGNIAT dans un tube clos (voir la figure VIII.10). Des pesées successives permettent de déterminer la quantité absorbée. Le même appareil sert ensuite à mesurer les tensions de dissociation. Le tube d'expérience est placé dans un bain d'huile ou d'eau chauffé à la flamme tandis que la machine de GEISSLER sert de manomètre et de pompe à vide¹⁵⁴. Nous retrouvons donc la configuration matérielle standard de DEBRAY qui est finalement en train de se mettre massivement en place au laboratoire. Les mesures nécessitent aussi une réflexion sur leur précision et un tour de main pour obtenir la bonne pression en correspondance avec une température donnée car il est difficile de bien réguler la température du bain¹⁵⁵.

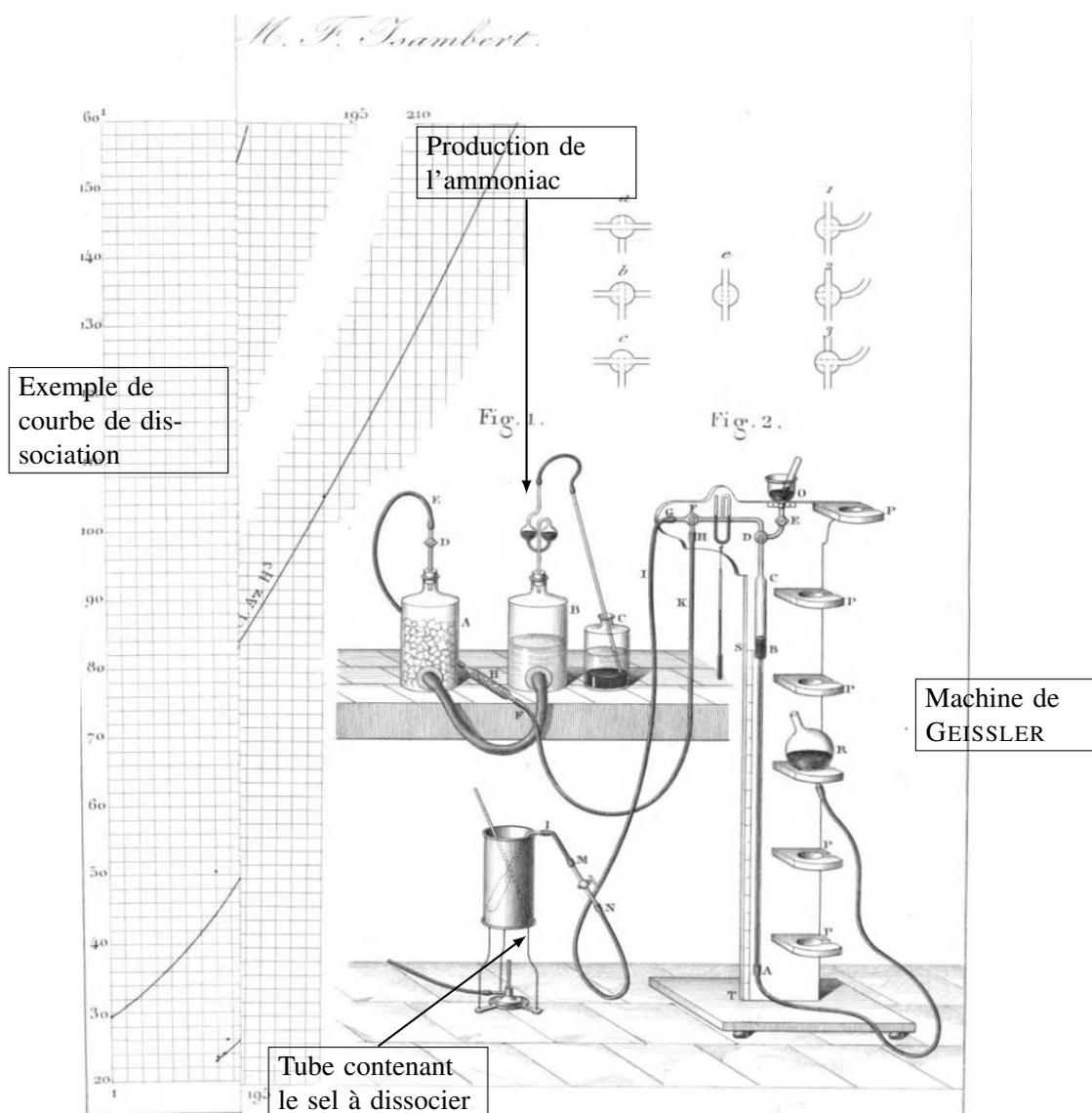


FIGURE VIII.10 – Appareil utilisé par ISAMBERT pour la dissociation des sels ammoniacaux [ISAMBERT 1868, Planches]

153. ISAMBERT 1868, p. 131-132.

154. *Ibid.*, p. 132-136.

155. Expliqué dans [*ibid.*, p. 135-137].

Les conclusions vont dans le sens de l'analogie de DEVILLE entre dissociation et vaporisation. Par exemple, un parallèle est fait entre ébullition et décomposition totale : quand la pression du gaz dégagé reste inférieure à la pression de dissociation, la décomposition se poursuit jusqu'à la fin, comme dans le phénomène d'efflorescence*. Sur le plan du traitement des données, ISAMBERT complète des tableaux de mesure, analogues à ceux des études précédentes, par des courbes représentant la tension de dissociation en fonction de la température dont la forme analogue aux courbes de tensions de vapeur de liquides comme l'eau ou l'éthanol saute aux yeux. C'est pourquoi les courbes de vaporisation de ces deux corps sont également représentées en pointillés (voir la figure VIII.11) ¹⁵⁶.

Une part importante de la thèse est enfin consacrée à la possibilité de caractériser une combinaison chimique par la mesure de tension de dissociation, intérêt qu'ISAMBERT illustre par exemple avec des composés de chlorure de calcium ammoniacaux comportant un, deux et quatre fois le constituant ammoniac ¹⁵⁷. Enfin il distingue, grâce aux relevés de mesures, les phénomènes de combinaison, présentant une tension fixe, et les phénomènes de « dissolution » ¹⁵⁸.

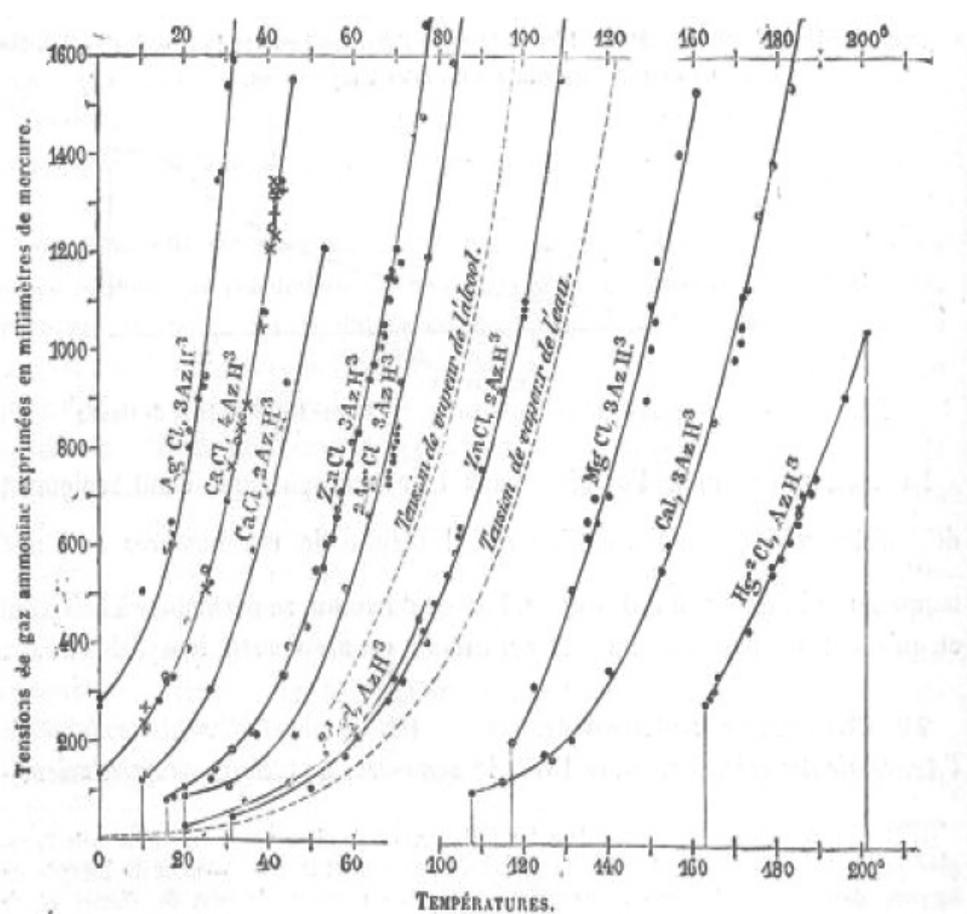


FIGURE VIII.11 – Courbes de dissociation des sels ammoniacaux comparées aux courbes de vaporisation de l'éthanol et de l'eau (en pointillés) [ISAMBERT 1868, p. 157]

À Poitiers, ISAMBERT se spécialisera dans ce type d'étude et mènera entre 1879 et 1883

156. [ibid., p. 157]. Les courbes reproduites ici sont empruntées à l'article de Georges LEMOINE sur les équilibres chimiques dans l'encyclopédie de FRÉMY [FRÉMY 1882, p. 104].

157. ISAMBERT 1868, p. 158.

158. Par exemple, la dissolution d'ammoniac dans un liquide ou « l'absorption » d'ammoniac sur du charbon pour lesquels la tension décroît avec la quantité contenue dans le support de dissolution. Ces expériences sont expliqués à la fin de la thèse [ibid., p. 153-156] puis en conclusion [ibid., p. 158-159].

des travaux très complets sur d'autres sels. Mais, dans le contexte de recherches de plus en plus nombreuses sur les équilibres chimiques et de controverses sur l'état des vapeurs dissociées, ces cas seront plus complexes dans la mesure où ils concerneront la libération de deux gaz, avec excès préalable éventuel de l'un d'eux. Je les analyserai en fin de deuxième partie en lien avec ces controverses (voir la page [377](#)).

VIII.3.1.2 Le standard de type « vase clos » pour des phénomènes plus complexes

La « technique des vases clos » consiste à placer dans un espace thermostaté un récipient parfaitement clos dont le contenu est abandonné à la réaction chimique pendant une durée déterminée, puis analysé après un refroidissement brutal. Présentée en première partie comme une spécialité de BERTHELOT au début des années 1860 (voir la page 187), elle fait son apparition dans les publications du laboratoire de l'ENS* à partir de 1868. Elle est utilisée quand le cas étudié est plus complexe que la libération d'un gaz par un solide. Je vais l'illustrer sur deux exemples de travaux d'HAUTEFEUILLE et de DITTE. En apparence simple, cette technique n'est cependant pour cette époque techniquement pas évidente, je l'ai montré en première partie. D'une part, elle nécessite des récipients ne risquant pas de rompre avec l'augmentation de pression. D'autre part, il faut disposer de systèmes de contrôle de la température représentant une difficulté au milieu du XIX^e siècle. Au laboratoire de l'ENS, elle est moins utilisée que la technique manométrique. De plus, nous allons voir qu'elle n'est pas exploitée comme dans les travaux de BERTHELOT, ce qui constitue un exemple de technique envisagée différemment selon la manière d'interpréter les phénomènes.

La dissociation de l'acide iodhydrique par HAUTEFEUILLE (1867) Avant ses travaux de 1868 sur le cyanogène avec TROOST, HAUTEFEUILLE publie une étude de dissociation, « Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique »¹⁵⁹, qui a recours à des vases clos. Cet article est la conséquence d'un enchaînement de réflexions débutées après sa thèse de 1865, préparée au laboratoire de l'ENS*, *Études sur la reproduction des minéraux titanifères*. L'optique de la thèse est la compréhension du « mode de formation des minéraux dans le sein de la terre », en utilisant les techniques de synthèse minéralogique¹⁶⁰. Elle a donc une perspective géologique¹⁶¹. HAUTEFEUILLE passe ensuite progressivement de ce sujet à celui de la dissociation de l'acide iodhydrique. Une série de publications parues dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* montre cette transition avec un enchaînement de réflexions aboutissant à l'obtention de l'iodure de titane par réaction de l'acide iodhydrique sur le chlorure titanique ou alors par réaction d'un mélange d'iode et d'hydrogène¹⁶². Cette comparaison de l'action d'un corps composé avec celle du mélange de ses « éléments » aboutit finalement à la question de la séparation de l'acide iodhydrique en iode et hydrogène sous l'action de la chaleur¹⁶³.

Parue également dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences*¹⁶⁴, cette étude pose d'emblée la question de la dissociation : « l'acide iodhydrique jouit de la propriété de se dis-

159. [HAUTEFEUILLE 1867c] ou [HAUTEFEUILLE 1867b].

160. La technique de l'agent minéralisateur de DEVILLE est utilisée en cristallisant l'acide titanique par un courant d'acide chlorhydrique ou d'acide fluorhydrique [HAUTEFEUILLE 1865, p. 130]. On trouve deux exemples de montage semi-ouverts, permettant d'amener des vapeurs dans un récipient chauffé [ibid., p. 133, 135], un montage ouvert [ibid., p. 141] et un appareil reproduisant une cheminée volcanique [ibid., p. 144]. Pour des informations biographiques sur HAUTEFEUILLE, voir les pages 72 et 255.

161. Ibid., p. 129.

162. La première de ces publications souligne l'intérêt de la réactivité de l'acide iodhydrique sur des chlorures et des sulfures [HAUTEFEUILLE 1867a], la deuxième traite de réactions inverses et montre que des iodures et des bromures d'argent peuvent donner à haute température et au contact d'acide chlorhydrique des chlorures d'argent et de l'acide bromhydrique ou iodhydrique [HAUTEFEUILLE 1867e]. Un *Compte rendu de l'Académie des sciences* sur un sujet proche est également publié [HAUTEFEUILLE 1867f]. Enfin la troisième s'intéresse à l'iodure de titane [HAUTEFEUILLE 1867d]. La question de sa dissociation est également posée [ibid., p. 203].

163. HAUTEFEUILLE 1867b.

164. HAUTEFEUILLE 1867c.

socier à des températures qui se prêtent facilement aux déterminations thermométriques »¹⁶⁵. Cependant, la suite de l'article est beaucoup moins normalisée que les travaux de la même époque s'appuyant sur le standard *manométrique*. Elle regroupe un ensemble d'expériences très diverses, convergeant vers des conclusions sur la dissociation, dont une partie seulement a lieu en « vase clos ». On y retrouve une démarche plus proche de celle des articles de DEVILLE, avec des recoupements d'observations, que de celle de DEBRAY sur le spath d'Islande. J'attribue cette différence à l'origine minéralogique des travaux, nécessitant de prendre en compte un plus grand nombre de phénomènes qu'une simple étude de solide libérant un gaz. Cela nous rappelle que le sujet de la dissociation reste attaché à un contexte minéralogique. Dans cet article, il n'est d'ailleurs pas facile de comprendre totalement le lien entre toutes les expériences. Les commentaires ultérieurs de DEBRAY dans le *dictionnaire de chimie pure et appliquée* de WURTZ dont l'édition s'étale de 1869 à 1908¹⁶⁶ et DITTE dans l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY sont nécessaires et montrent de manière plus explicite comment, pour eux, HAUTEFEUILLE a cherché à caractériser les états dissociés comme sur un appareil manométrique¹⁶⁷.

La publication commence par une discussion sur l'action de l'acide iodhydrique sur le verre, phénomène perturbateur. Suivent ensuite des observations sur l'augmentation de dissociation en fonction de la température, sans que le dispositif utilisé ne soit précisé, avec de nouveau une conclusion sur l'influence de la surface de verre¹⁶⁸. La mention d'un *vase clos* apparaît ensuite. HAUTEFEUILLE présente dans un tableau différentes « pressions supportées par l'acide iodhydrique » puis détermine la « masse gazeuse dissociée à la température d'ébullition du soufre ». En fait il s'agit de « la proportion des gaz dissociés » exprimée en pourcentage¹⁶⁹. Nous constatons donc l'utilisation d'un paramètre du type « fraction dissociée » à la place d'une « tension de dissociation ». Sur le plan technique, DITTE indique plus tard que l'acide iodhydrique était introduit dans des tubes scellés en « verre vert », matériau mentionné également par BERTHELOT (voir la page 191), signe d'échanges de techniques entre laboratoires. Le dispositif de chauffage à bouteille à mercure de TROOST et DEVILLE (voir la page 73) est également utilisé. Le tube est ensuite refroidi brutalement puis ouvert sur une cuve contenant de l'eau salée, ce qui permet d'absorber l'acide iodhydrique et de libérer l'hydrogène obtenu par dissociation, dont on mesure le volume¹⁷⁰.

Le résultat de cette expérience suggère que la dissociation augmente avec la pression d'acide iodhydrique initialement introduit. Cependant, HAUTEFEUILLE mentionne des « résultats numériques curieux » qu'il s'abstient d'interpréter¹⁷¹. Georges LEMOINE, qui reprendra le même type d'expérience quelques années plus tard, mais dans une perspective différente (voir la page 323), considère que la conclusion n'est pas exacte. Pour lui, la vitesse de transformation augmentant avec la pression, HAUTEFEUILLE n'aurait pas attendu assez longtemps et aurait simplement constaté un avancement plus grand de la réaction à haute pression pour une durée donnée¹⁷².

165. HAUTEFEUILLE 1867c, p. 608.

166. DEBRAY 1869-1908.

167. [ibid.]. Dans l'article de DITTE, il faut cependant faire attention car il mêle les travaux de HAUTEFEUILLE à des résultats obtenus par Georges LEMOINE [DITTE 1882].

168. HAUTEFEUILLE 1867c, p. 608-609.

169. Ibid., p. 609.

170. DITTE 1882, p. 592.

171. HAUTEFEUILLE 1867c, p. 609.

172. LEMOINE 1877, p. 183-184, note de bas de page 2 et p. 198.

L'effet de la mousse de platine est ensuite étudié. Suite à une première observation, HAUTEFEUILLE indique qu'elle augmente la proportion des gaz dissociés. Le chimiste CORENWINDER ayant déjà montré que la mousse de platine favorisait également la combinaison de l'iode et de l'hydrogène¹⁷³, HAUTEFEUILLE propose d'examiner, cependant de manière un peu confuse, si la limite de réaction est la même que l'on parte d'acide iodhydrique ou du mélange des corps simples. Pour ce faire, il mentionne un montage ouvert¹⁷⁴ et établit finalement que la mousse de platine détermine, à température fixe, une « proportion des éléments restés libres [par rapport à des volumes initiaux égaux d'iode et d'hydrogène] égale à celle qui se sépare lorsqu'on y fait passer de l'acide iodhydrique pur à la même température »¹⁷⁵. Mais il ne conclut pas lui-même plus en détails sur cette expérience qui indique finalement qu'un même état est atteint que l'on parte du corps composé ou d'un mélange de corps simples. En revanche, il ne peut rien dire sur le fait que la mousse de platine favoriserait, ou non, la dissociation, question qu'il se posait au départ. Pour montrer enfin que la combinaison d'iode et d'hydrogène nécessite du temps, il rapporte des expériences dans lesquelles de l'iode et de l'hydrogène sont maintenus pendant une heure en vase clos à 440°C (donc, dans un bain de soufre) et établit également que plus la proportion d'iode par rapport à l'hydrogène est forte plus la proportion d'acide iodhydrique formé est importante¹⁷⁶.

Ces expériences sont importantes car elles mettent en évidence de nouveaux phénomènes plus complexes à analyser. Par ailleurs le caractère un peu succinct voir laconique de cet article suggère qu'HAUTEFEUILLE est dans une phase d'exploration et qu'il a essayé de combiner d'autres corps à l'hydrogène. La suite va le montrer. Il ne donne alors, dans cette publication, qu'un aperçu d'un ensemble de phénomènes que l'on cherche à maîtriser au laboratoire de l'ENS.

Les acides sélénhydrique et tellurhydrique-DITTE, 1872 DITTE, agrégé-préparateur, publie en 1872 un long mémoire paru dans les *Annales scientifiques de l'ÉNS*, « Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées »¹⁷⁷ qu'il situe dans le prolongement des travaux de HAUTEFEUILLE¹⁷⁸. Il s'est familiarisé avec la technique manométrique de dissociation pendant sa thèse soutenue en 1870 et consacrée à l'acide iodique¹⁷⁹ en prouvant par la mesure de tension de dissociation que ce corps

173. HAUTEFEUILLE 1867c, p. 609.

174. Tube de petit diamètre et d'un mètre de longueur replié plusieurs fois, rempli de mousse de platine et placé dans une étuve à air chaud à 195°C [ibid., p. 610].

175. Il décrit à ce moment plusieurs expériences de manière un peu décousue. Voir : [ibid., p. 610].

176. Établi par analyse de l'hydrogène restant [ibid., p. 610].

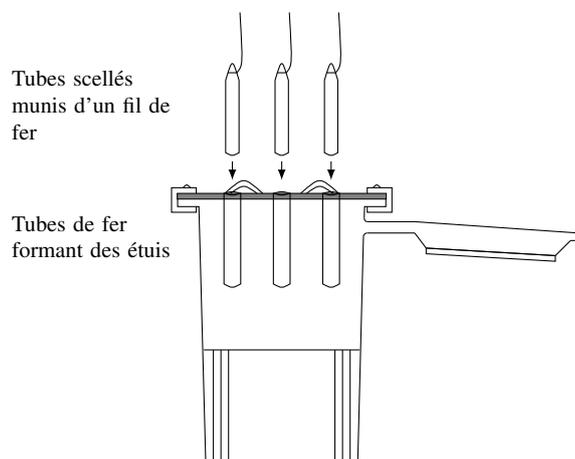
177. DITTE 1872b.

178. HAUTEFEUILLE avait effectivement indiqué en 1867 que l'acide sélénhydrique et l'acide sulfhydrique peuvent être obtenus dans des tubes scellés après mélange avec de l'hydrogène et chauffage à 440°C. Voir la citation de DITTE : [ibid., p. 294]. Le soufre, le sélénium et le tellure forment une famille d'éléments, étant situés dans une même colonne du tableau périodique. Les acides formés ont pour formule actuelle : H₂S, H₂Se et H₂Te mais en raison de la notation par équivalents DITTE note l'acide sélénhydrique HSe. On peut supposer qu'HAUTEFEUILLE ait tenté des combinaisons de l'hydrogène avec ces éléments d'une autre famille, occupé par le sujet des combinaisons de l'hydrogène avec la famille des *halogènes* (fluor, chlore, brome, iode).

179. Pour des éléments biographiques sur DITTE : voir la page 257. On trouve une version de sa thèse dans un mémoire des *Annales de chimie et de physique* [DITTE 1870]. La formule actuelle de l'acide iodique est : HIO₃. Avec les équivalents, DITTE le note IO₅.HO pour l'acide hydraté et IO₅ pour l'acide non hydraté. Il balaie plusieurs sujet sur l'acide iodique dont les propriétés physiques et chimiques des formes anhydre et hydratée. Une deuxième partie est consacrée aux iodates métalliques qu'il obtient sous une forme cristallisée [ibid., p. sqq. 40].

ne comporte qu'un seul hydrate ¹⁸⁰. Dans ses recherches de 1872 sur les acides sélénhydrique et tellurhydrique, il a recours en revanche aux *vases clos* ¹⁸¹. Il commence par des expériences de combinaison du sélénium avec l'hydrogène ressemblant à celle d'HAUTEFEUILLE sur l'iode. Les deux corps simples sont enfermés dans un tube scellé puis laissés pendant une durée déterminée à haute température afin d'observer la quantité d'acide sélénhydrique formée en fonction de la température, le sélénium étant mis en excès par rapport à l'hydrogène ¹⁸². Un montage ouvert de production en continu d'acide sélénhydrique mêlé à de l'hydrogène est ensuite proposé à titre d'application ¹⁸³.

Différents systèmes de chauffage sont utilisés : des bains d'huile, des bouteilles à mercure (bain de mercure et bain de soufre) adaptées pour recevoir plusieurs tubes à la fois (voir la figure VIII.12), un bain de sable et l'étuve à air mise au point par TROOST et HAUTEFEUILLE (voir la page 278) ¹⁸⁴, avec lesquels la mesure des températures pose des problèmes de précision. Cette question n'est donc pas encore complètement réglée au laboratoire ¹⁸⁵. On note par ailleurs à nouveau l'utilisation d'un verre spécial dit « verre vert » (voir la page 191).



Le système TROOST/DEVILLE est adapté : des tubes de fer perpendiculaires au couvercle forment des étuis dans lesquels sont insérés les tubes scellés munis d'un fil de fer en vue de leur retrait rapide. Un même système d'étuis en fer est utilisé pour le bain de sable. Les tubes de réaction sont refroidis brutalement puis ouvert sur une cuve de potasse concentrée qui absorbe l'acide et libère l'hydrogène non combiné. Il est possible d'en déduire l'acide sélénhydrique produit exprimé en pourcentage du volume total de gaz. Une analyse du liquide ayant absorbé l'acide sélénhydrique permet de confirmer le résultat. Des vérifications sur la pureté du gaz sont également effectuées [DITTE 1872b, p. 295, 310].

FIGURE VIII.12 – Adaptation du chauffage par bouteille à mercure par DITTE pour la dissociation de l'acide sélénhydrique et principe des expériences (reconstitué d'après [DITTE 1872b, p. 312-314])

Le cas de figure est complexe car le sélénium est liquide à partir de 221°C et n'entre

180. Cette étude figure dans : [DITTE 1870, p. 19-20].

181. On trouve aussi un résumé des travaux dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* [DITTE 1872a].

182. *Ibid.*, p. 980.

183. Cet appareil n'étant qu'indirectement relié à la mécanique chimique, je ne l'ai pas représenté ici. Le lecteur pourra trouver un descriptif et un schéma dans : [DITTE 1872b, p. 296].

184. *Ibid.*, p. 312-314.

185. Pour le bain de sable, la température est calculée approximativement au moyen d'un volume d'air contenu dans un petit réservoir placé à côté des tubes et scellé au moment du retrait des tubes. Pour l'étuve un *pyromètre à air** est utilisé [*ibid.*, p. 313-314].

en ébullition¹⁸⁶ qu'à 685°C. Or, ces premières expériences ne portant que jusqu'à 640°C au maximum¹⁸⁷, on n'a pas affaire ici à des réactions entre gaz uniquement¹⁸⁸. DITTE fait deux types d'observations. D'une part, à température donnée, il faut attendre une durée d'autant plus longue que la température est basse pour atteindre une quantité invariable d'acide sélénhydrique. D'autre part, la quantité formée varie avec la température. Mais il fait une constatation particulière : cette quantité augmente jusqu'à 520°C et diminue ensuite, ce qui indique donc un maximum de combinaison en fonction de la température¹⁸⁹. À la manière d'HAUTEFEUILLE, il ne se contente pas de ces observations et les croise avec d'autres expériences. En particulier, il s'intéresse à la redécomposition de cet acide en interprétant les observations par le concept de dissociation. Par exemple, il examine l'évolution du mélange contenu dans les tubes scellés soumis à un refroidissement lent ou rapide. La constatation est, qu'en cas de refroidissement lent, le tube contient moins d'acide sélénhydrique dans son état final que dans le cas du refroidissement rapide, ce qui pour lui démontre un « phénomène de dissociation par abaissement de la température » dans le cas du refroidissement lent, la dissociation n'ayant pas eu le temps de se faire dans l'autre cas¹⁹⁰. Dans cette étude, un autre type d'évolution de la dissociation en fonction de la température est donc mis en évidence puisque jusqu'à présent, les cas étudiés montraient une augmentation de la dissociation avec la température. Dans un deuxième temps, la lenteur des combinaisons et décompositions est établie en dessous de 270°C. Une conclusion finale sur ces observations indique que l'acide sélénhydrique présente à partir de 150°C « une décomposition sensible mais très lente » puis que « la quantité dissociée atteint, vers 270 degrés une valeur à partir de laquelle elle décroît peu à peu, et passe, vers 500 degrés, par un minimum » correspondant au maximum de combinaison constaté préalablement. Cette progression de la dissociation en fonction de la température lui permet d'interpréter des phénomènes de volatilisation apparente qui montrent donc une préoccupation pour la minéralogie toujours présente au laboratoire¹⁹¹.

D'autres phénomènes minéralogiques du même type établis par TROOST et HAUTEFEUILLE sont cités. Ils montrent que le sesquichlorure de silicium par exemple commence à se dissocier à 350°C, présente une augmentation de la dissociation jusqu'à 440°C, atteint une décomposition complète entre 700 et 1000°C mais retrouve au delà une zone de stabilité, c'est-à-dire, se reforme¹⁹². Des cas pour lesquels l'état de dissociation ne varie pas de manière monotone avec la température émergent donc de ces questions de chimie minéralogique, qui restent donc des fondamentaux du laboratoire, entrelacés aux interrogations de mécanique chimique.

DITTE relate ensuite des expériences analogues à celles d'HAUTEFEUILLE sur l'acide iod-

186. À pression atmosphérique.

187. DITTE 1872b, p. 295.

188. Cependant, dans son article de l'*Encyclopédie* de FRÉMY, DITTE considère que ce sont les vapeurs de sélénium qui se combinent [DITTE 1882, p. 602].

189. DITTE 1872b, p. 295-296.

190. *Ibid.*, p. 297-298.

191. *Ibid.*, p. 300-302.

192. Voir : [TROOST et HAUTEFEUILLE 1871b, p. 566] et [DITTE 1872b, p. 300]. Les investigations sur ces chlorures de silicium proviennent de recherches sur la possibilité d'obtenir du silicium cristallisé par une technique analogue à celle de l'*agent minéralisateur* (voir la page 56). Le dépôt de silicium résulte en effet de la décomposition au « rouge sombre » (de l'ordre de 680 à 700°C) de « composés formés à une température plus élevée », c'est-à-dire les sous-chlorures de silicium étudiés [TROOST et HAUTEFEUILLE 1871b, p. 563]. Pour comprendre ces recherches initiales, voir le « Compte-rendu de l'Académie des sciences », « Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore » [TROOST et HAUTEFEUILLE 1871a]. Voir aussi l'article de l'*Encyclopédie* de FRÉMY [DITTE 1882, p. 601].

hydrique, en particulier l'influence de la pression d'hydrogène et l'influence d'un corps poreux. De la pierre ponce est utilisée en remplacement de la mousse de platine¹⁹³. Seul un faible effet de la pression et une modification légère de « l'équilibre » avec la pierre ponce sont constatés¹⁹⁴. La publication se termine sur le cas du tellure beaucoup plus succinctement. En effet, ce corps étant moins fusible que le sélénium¹⁹⁵, il faut chauffer beaucoup plus pour observer des phénomènes comparables. Cependant, DITTE annonce que le tellure se combine à l'hydrogène en tubes scellés, à condition de travailler au moins à 600°C, et présente le même phénomène de volatilisation apparente et de recristallisation en présence d'hydrogène¹⁹⁶.

Cette étude est donc très ressemblante à celle d'HAUTEFEUILLE, mais plus approfondie. Elle reste fortement liée à des questions de production de corps minéraux : un procédé de préparation en continu de l'acide sélénydrique est proposé ainsi qu'une discussion sur le phénomène de volatilisation apparente, rattaché à la méthode de synthèse minéralogique de l'agent minéralisateur¹⁹⁷. Notons enfin que si les notions de rapidité et de lenteur sont utilisées, il s'agit de la vitesse des refroidissements ou alors du temps qu'il faut attendre pour que la combinaison soit complète. Aucune courbe temporelle ni quantification de la vitesse de réaction ne sont recherchées contrairement aux études de pharmaco-chimie analysées dans le chapitre V.

VIII.3.2 Les travaux de DEVILLE sur les oxydes de fer et la dissociation comme système d'explication (1870)

En 1870, DEVILLE publie des études sur l'oxydation du fer par des mélanges de vapeur d'eau et d'hydrogène sous l'angle de la dissociation ce qui montre qu'il veut donner à cette approche un caractère général. Dans ses « Leçons sur la dissociation » de 1864, DEVILLE avait indiqué que le concept d'état dissocié permet une explication globale de la réactivité chimique et désigne donc une explication des réactions chimiques plus qu'un simple phénomène synonyme de « décomposition » (voir la page 152). Les travaux sont inspirés de ceux de DEBRAY de 1857 (voir la page 93)¹⁹⁸. Par ailleurs, il associe à ces publications un discours sur la méthodologie prônant l'importance de l'analogie dans les raisonnements scientifiques et rejetant les hypothèses prenant la forme d'une « création de notre esprit [...] par habitude [...] transformée en réalité », comme par exemple toute la catégorie des forces d'affinité, de répulsion due à la chaleur, catalytique, etc¹⁹⁹. On comprend donc pourquoi il refuse en 1870 d'employer le mot « équilibre » qui sous-entend pour lui un équilibre de *forces*, explication qu'il rejette absolument²⁰⁰. Le chapitre suivant permettra de comprendre, qu'avec cette étude, il réagit très vraisemblablement aux développements d'une mécanique chimique basée sur l'idée de la *réaction limitée par son inverse*.

193. Un tube spécial est mis au point pour que le corps poreux ne touche pas le sélénium fondu [DITTE 1872b, p. 319]. Le même chimiste que dans l'article de HAUTEFEUILLE est cité à ce sujet, CORENWINDER.

194. *Ibid.*, p. 305-306.

195. Le tellure fond à 449,5°C et le point d'ébullition se situe à 988°C.

196. DITTE 1872b, p. 306-308.

197. Sur cette technique voir la page 56.

198. Les travaux paraissent sous forme de deux mémoires de l'*Académie des sciences* intitulés « Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer » ainsi qu'un mémoire du *Bulletin de la Société chimique de Paris* [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b], [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870c], [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870a].

199. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1106.

200. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870c, p. 1206.

L'appareil utilisé est présenté et détaillé techniquement en figure VIII.13. Il est prévu pour fonctionner à très haute température, domaine dans lequel DEVILLE excelle. C'est un montage de type « manométrique » avec une adjonction technique inspirée de l'appareil de DEBRAY de 1857 pour obtenir une pression de vapeur d'eau constante. Sur le plan de la généalogie technique de l'appareil, un système de régulation de chauffe au gaz mis au point par SCHLÆSING et les dispositifs de combustion d'huile minérale et de pétrole sont réutilisés²⁰¹ (voir la page 258). Le brûleur à gaz avec régulation de température montre que les échanges sur le sujet des flammes entre DEVILLE et SCHLÆSING restent fréquents²⁰². Notons enfin que l'introduction de dispositifs de régulation de température marque un repère technique dans l'histoire des laboratoires de chimie et les oriente vers plus d'autonomie matérielle, de manière similaire au cas des machines à vide (voir la page 259)²⁰³.

La particularité de ces études est leur volonté d'étendre le mode d'interprétation des *états dissociés* à un *déplacement double**. Ici en effet, deux corps réagissent l'un sur l'autre, le fer et la vapeur d'eau, pour donner de l'oxyde de fer et du dihydrogène²⁰⁴. Ce n'est donc pas un cas de dissociation chimique au sens d'un corps qui se sépare en deux autres. Cependant DEVILLE affirme que l'analogie entre vaporisation et dissociation peut être étendue à ce type de réaction. La pression de vapeur d'eau étant connue, l'expérience consiste en effet à déterminer celle de l'hydrogène en fonction de la température. DEVILLE constate alors qu'elle prend une valeur fixe à température et pression de vapeur d'eau données. Un exemple de tableau de mesure est donné en figure VIII.14²⁰⁵. Autrement dit, ces deux paramètres étant fixés, le phénomène est le même que la dissociation d'un solide libérant un gaz. Il réitère alors l'affirmation de l'analogie avec les phénomènes d'hygrométrie, c'est-à-dire d'humidité de l'air autour d'un solide contenant de l'eau, et cite les travaux de DEBRAY, ISAMBERT et LAMY²⁰⁶.

Cette volonté généralisatrice va s'étendre à l'ensemble des domaines de la chimie avec plus ou moins de succès. Par exemple, une fois nommé à la Faculté des sciences de Caen en 1873, DITTE ne dispose plus des mêmes moyens matériels qu'à l'ENS. Il entreprend alors dans un laboratoire privé, installé à son domicile, des travaux sur la décomposition des sels par l'eau en cherchant à montrer que ces réactions sont limitées²⁰⁷. Il s'agit d'établir que la décomposition du sel s'arrête si la concentration de la solution atteint une certaine valeur. DITTE fait par ailleurs une analogie entre l'action de la chaleur et celle du dissolvant²⁰⁸. Henry LE CHATELIER en parle dans une notice biographique en les présentant comme des classiques dans lesquels néanmoins la *loi des tensions fixes* aurait été précipitamment étendue à la décomposition des sels. Valable dans des cas « donnant lieu à la présence de deux phases solides, la même loi n'avait pu être étendue aux sels solubles sans torturer les chiffres »²⁰⁹. Je ne rentrerai pas dans le détail de ces travaux qui sortent du cadre de ma problématique mais le commentaire de LE CHATELIER, postérieur de trente ans aux travaux de DITTE montre qu'il existe parmi

201. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1108.

202. J'en ai identifié en 1864/1865 (voir la page 135).

203. Le sujet des régulateurs de température pourrait d'ailleurs constituer une problématique de recherche à part entière. Je ne peux pas m'y attarder ici mais le sujet méritant quelques explications techniques, j'ai donné un exemple de ces dispositifs dans l'annexe C.

204. Avec une écriture actuelle, la réaction s'écrit : $\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + \text{H}_2$.

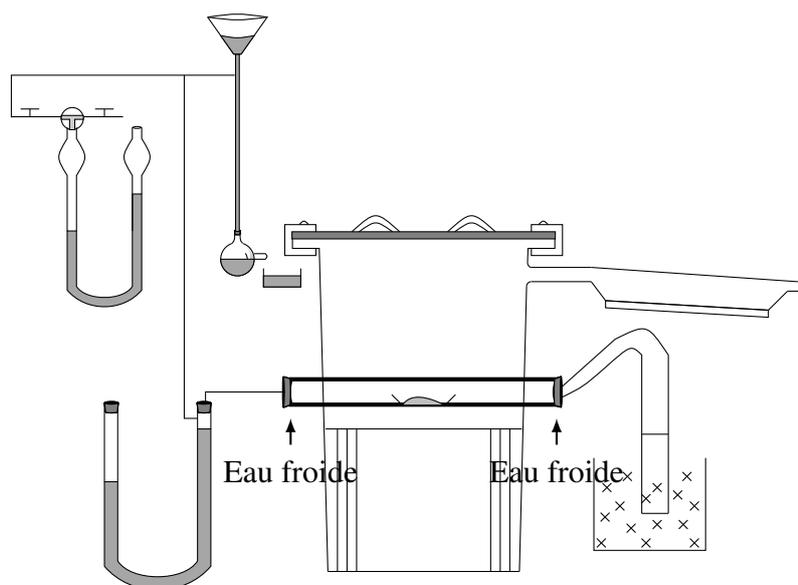
205. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870c, p. 1203.

206. [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1111]. Voir le tableau VIII.1 pour les références de ces travaux.

207. MÉTIVIER-PIGNON 2009, p. 21-22.

208. Voir : [DITTE 1874, p. 104-105]. Voir aussi : [DITTE 1882, p. 626].

209. LE CHATELIER 1914, p. 8.



De l'eau est contenue dans un tube en verre fermé en un bout et terminé en forme de cornue plongée dans un bain de glace (ou d'eau froide). L'eau prend alors une certaine tension de vapeur qui se communique au tube principal contenant le fer disposé dans une nacelle. Le tube est en verre pour des températures inférieures à 440°C et en porcelaine sinon. Le chauffage est variable : bain d'huile ou de mercure chauffé au gaz (températures inférieures à 300°C) ; bouteilles à mercure pour des températures de 360, 440, 860 et 1040°C (dispositif mis au point avec TROOST (voir la page 73)) avec chauffage au pétrole ou à l'huile minérale pour les deux plus hautes températures ; chauffage direct à l'huile minérale pour des températures supérieures à 1040°C. Le tube de réaction est connecté à un manomètre à air libre ou alors un tube manométrique plongeant dans une cuve de mercure. La partie haute de la branche mesurant la pression du tube est reliée soit à une pompe de GEISSLER * soit à une pompe de SPRENGEL *. La machine de GEISSLER permet d'introduire de l'hydrogène. Les connexions aux extrémités du tube de réaction sont assurées par des douilles de cuivre à double enveloppe traversées par de l'eau froide.

FIGURE VIII.13 – Appareil de DEVILLE pour l'étude de l'oxydation du fer et de la réduction de l'oxyde de fer (cas d'un chauffage par bouteille à mercure)-Reconstitué d'après [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1107]

les chimistes formé à l'ENS une intention de généraliser l'approche de la dissociation à toutes les catégories de réactions chimiques²¹⁰. DEVILLE avait d'ailleurs présenté en 1867 des expériences sur des solutions aqueuses contenant un sel entièrement ou partiellement dissous et susceptible de se décomposer en dégageant un gaz comme possibilité de recherches sur la limitation d'une réaction par la tension de dissociation dans ses *Leçon sur l'affinité* (voir la page 165).

VIII.3.3 Un laboratoire de référence pour les techniques de dissociation

De ce repérage des techniques en appareil fermé ressort également que le laboratoire de l'ENS* est, dès le début des années 1870, un lieu où l'on vient chercher le savoir-faire lié à la dissociation en voie sèche. Deux exemples illustrent cette tendance. Tout d'abord, Claude-

210. Des travaux ultérieurs de même nature sont menés en 1884 par A. JOLY [JOLY 1884].

Température du fer.	Tension de la vapeur d'eau e.	Tension de l'hydrogène humide, V. C. (1).	Tension de l'hydrogène humide, V. D. (2).	Tension de l'hydrogène sec h.	Poids du fer employé.	Oxygène enlevé à la vapeur d'eau.
150°	4 ^m ,6	indéterminée.	*	*	"	"
200	"	100,5 ^{mm}	*	95,9 ^{mm}	15,00 ^{gr}	"
265	"	68,8	"	64,2	6,58	"
360	"	45,0	49,0 ^{mm}	40,4	7,80	"
440	"	30,4	31,9	25,8	7,80	"
860	"	17,4	17,7	12,8	3,92	0 ^{gr} ,22
1040	"	13,8	13,5	9,2	11,30	0,38
1600?	"	9,7	9,7	5,1	11,30	qq. milligr.

FIGURE VIII.14 – Exemple de tableau de mesures pour l'oxydation du fer par la vapeur d'eau. Tensions d'hydrogène croissantes (colonne « V.C. ») ou décroissantes (colonne « V.D. ») [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870c, p. 1203]

Auguste LAMY, titulaire de la chaire de chimie industrielle de l'ECAM* à partir de 1866 et ayant fréquenté le laboratoire de l'ENS dans les années 1864/1866 (voir la page 122) y mène toujours des recherches entre 1869 et 1870. Il trouve dans la forme standard de l'appareil fermé manométrique l'idée d'un principe de mesure de hautes températures. Ces travaux sont résumés dans deux « Comptes-rendus de l'Académie des sciences »²¹¹ ainsi que dans l'article de DITTE dans l'*Encyclopédie de FRÉMY*²¹². Il s'agit d'introduire un solide dans un réservoir placé dans un espace dont on veut mesurer la température. Sous l'effet de la température, le solide se dissocie en libérant un gaz dont on mesure la tension. Connaissant la relation entre température et tension de dissociation, il est alors possible de remonter à la température. L'un de ces appareil est constitué de chlorure de calcium anhydre à partir duquel on forme un sel ammoniacal. Les données obtenues par ISAMBERT (voir la page 279) fournissent la relation pression/température. Un autre appareil, adapté à de plus hautes températures, utilise du carbonate de chaux, ou plus exactement du « spath d'Islande », ou « marbre blanc »²¹³. Cette fois, ce sont donc les travaux de DEBRAY qui servent de référence (voir la page 266). Enfin un troisième appareil utilise de la strontiane²¹⁴. Pour ces recherches, LAMY indique qu'il a trouvé toutes les ressources nécessaires au laboratoire de l'ENS, en particulier des systèmes de combustion de pétrole²¹⁵. Concernant le thermomètre à sel ammoniacal, LAMY propose des perspectives de mesures de températures en profondeur, dans des applications géologiques. Il est à noter que ce *Compte rendu de l'Académie des sciences* se termine par une intervention de BECQUEREL qui insiste sur l'intérêt supérieur du thermomètre « thermo-électrique » par rapport au système de LAMY, ce qui montre à nouveau l'enjeu lié à la mesure des hautes températures au début des années 1870²¹⁶.

Un deuxième exemple est donné par Léon JOULIN (1838–1928). Polytechnicien de la promotion 1857 ayant fait carrière dans l'administration des Poudres et salpêtres, nommé directeur de la poudrerie de Toulouse en 1874, également docteur en médecine, il obtient en 1872 une

211. [C.-A. LAMY 1869] et [C.-A. LAMY 1870].

212. DITTE 1882, p. 614-615.

213. C.-A. LAMY 1869, p. 348.

214. Oxyde de strontium.

215. C.-A. LAMY 1869, p. 349.

216. C.-A. LAMY 1870, p. 396.

thèse de doctorat, *Recherches sur les doubles décompositions salines*, présentée à la Faculté des sciences de Toulouse. Elle est préparée avec Édouard FILHOL (1814–1883), directeur de l'École de médecine et de pharmacie de Toulouse depuis 1858²¹⁷. Il est nommé ensuite maître de conférences à cette même faculté de 1878 à 1884 et aura également une activité d'archéologue amateur²¹⁸. Sa thèse est consacrée à de la chimie par voie humide, et plus particulièrement à la question de vitesses de réactions de carbonates alcalins sur des sels métalliques. Il n'est donc pas dans une problématique analogue à celles du laboratoire de l'ENS* mais y vient pour une petite partie de ses recherches destinée à expérimenter la dissociation en voie sèche de carbonates afin de compléter ses conclusions²¹⁹. Il y emprunte le montage de type « manométrique » constitué d'un tube communiquant avec un *baromètre à siphon** et une « pompe à mercure de M. ALVERGNIAT » (donc, certainement une *pompe de GEISSLER**). Les températures n'étant pas très élevées (au maximum 300°C), il utilise pour le chauffage un bain d'huile et un système de régulation de température de FRIEDEL²²⁰.

Ces deux exemples montrent comment la technique manométrique fait corps avec la *loi des tensions fixes** et représente en soi un savoir que l'on vient chercher au laboratoire de l'ENS* soit pour développer des instruments de mesure, soit pour compléter des réflexions sur la réactivité chimique.

VIII.4 La production de faits généraux et la notion de groupe épistémique

Cette catégorie de faits prend donc une autre dimension en raison de la normalisation expérimentale destinée à les relier à la loi des *tensions fixes*. Cette période fait donc penser aux notions d'*école de recherche* mais aussi aux concepts de « science normale » et de *paradigme* de T. KUHN. Je vais donc maintenant chercher en quoi réside la particularité de ces faits en discutant ces notions.

VIII.4.1 Classification et mise en forme graphique des faits par rapport à une loi

La production de faits s'accélère dans la mesure où la standardisation de la technique permet de multiplier les situations à expérimenter. Les appareils permettent alors de classer ces phénomènes relativement à la loi des tensions fixes par leur capacité à spécifier les conditions expérimentales. On peut le percevoir en remettant dans une perspective logique l'ensemble des travaux du laboratoire de l'ENS. Après les études de DEBRAY, la « loi des tensions fixes » se précise. Elle ne peut convenir qu'à un solide libérant un seul gaz. La règle d'une pression de

217. FILHOL est un pharmacien ayant rejoint la Faculté des sciences de Toulouse en 1841 pour y enseigner la chimie. Il devient docteur en médecine en 1848. Pour une biographie, voir le site : [En ligne : *Société d'histoire de la pharmacie* p. d., Édouard-Jean-Pierre-Bernard Filhol (1814-1883), consulté en octobre 2016].

218. Pour des informations biographiques sur JOULIN, voir les sites : [Document d'archive en ligne : *Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880)* p. d., consulté en janvier 2016] et [En ligne : MILCENT 2016, consulté en novembre 2016].

219. Des carbonates de manganèse, d'argent et de plomb sont testés, mais la relation avec le reste de la thèse n'est pas facile à comprendre [JOULIN 1872, p. 18-22].

220. *Ibid.*, p. 18-19.

dissociation croissante uniquement avec la température est en effet rapidement contredite. Par exemple HAUTEFEUILLE en examinant la dissociation de l'acide iodhydrique en iode et hydrogène se rend compte que l'excès d'iode a une influence sur l'état final (voir la page 283). De même, DITTE, en 1872, dans des études sur la dissociation de l'acide sélénhydrique dans lesquelles deux gaz (l'hydrogène et l'acide sélénhydrique) coexistent avec un liquide (le sélénium fondu), montre que la dissociation présente des *extrema* (voir la page 285). JOULIN constate que le carbonate de manganèse ne reprend pas la même tension de dissociation lorsqu'on le place pour une deuxième fois à 100°C. Il n'y a donc pas toujours invariance de la pression de dissociation en fonction de la température²²¹. Le cas de la réaction du fer sur l'eau montre enfin comment DEVILLE veut étendre son approche à l'ensemble des réactions. Son appareil permet de fixer la valeur de la pression de vapeur d'eau, de mesurer la pression totale et d'en déduire celle de l'hydrogène. Il différencie donc le rôle de chaque pression et fait jouer à celle de l'hydrogène celui de la variable (voir la page 288). Plus tard, dans les années 1880, l'influence des pressions partielles de chaque gaz dissocié dans le cas d'un solide en libérant deux sera examiné de plus près, notamment par ISAMBERT (voir la page 377).

Tous ces cas de figure s'ordonnent donc par rapport à la loi des tensions fixes qui apparaît donc essentiellement comme un principe classificateur. Ce travail de classement conduit à la définition précise de ce qui doit être mesuré quand on parle d'une « tension de dissociation » et permet alors la mise en forme graphique dans l'optique de la loi générale. Chacune des études de cette période est en effet accompagnée de tableaux de mesures associés à des courbes et plus tard, dans quelques cas, à des équations rattachées à ces courbes. Un exemple provenant d'études de DITTE en 1877 sur l'« Action d'hydracides sur les acides séléniés et tellurés » le montre, avec inscription d'équations sous forme de polynômes, dont les coefficients présentent un grand nombre de chiffres (voir la figure VIII.15). Parallèlement au rôle central de cette loi, on constate une rare utilisation des équations chimiques et des courbes d'évolution temporelle, contrairement à ce qui a été constaté dans les travaux de pharmaco-chimie inspiré de la chimie des sels (voir le chapitre V). L'usage de symboles et d'outils graphiques n'est donc pas le même dans chaque système d'explication comme l'a montré la première partie (voir la page 102).

VIII.4.2 Solidarité des standards expérimentaux, des gestes et du type d'interprétation

Plus la conviction que les pressions des corps déterminent la limitation des réactions, plus les paramètres mesurés et les interprétations se normalisent. Ce mouvement est très net avec la reformulation, pour des articles d'encyclopédies par DITTE et DEBRAY, de résultats obtenus en vase clos sur les acides iodhydrique, sélénhydrique et tellurhydrique par HAUTEFEUILLE, plus complexes à interpréter que les décompositions de solides. Dans le cas de la dissociation de l'acide iodhydrique étudiée par HAUTEFEUILLE par exemple (voir la page 283), la seule lecture de l'article de 1867 ne permet pas de bien comprendre ce qu'exprime HAUTEFEUILLE lorsqu'il parle de la « masse gazeuse dissociée ». Il est nécessaire de se référer aux articles de DITTE et DEBRAY, écrits plus tard pour des encyclopédies, pour mieux visualiser le protocole expérimental suivi. Les expériences d'HAUTEFEUILLE prennent alors une signification plus claire, car replacées dans la perspective de la mesure d'une tension de dissociation. DITTE explique

221. *Ibid.*, p. 20.

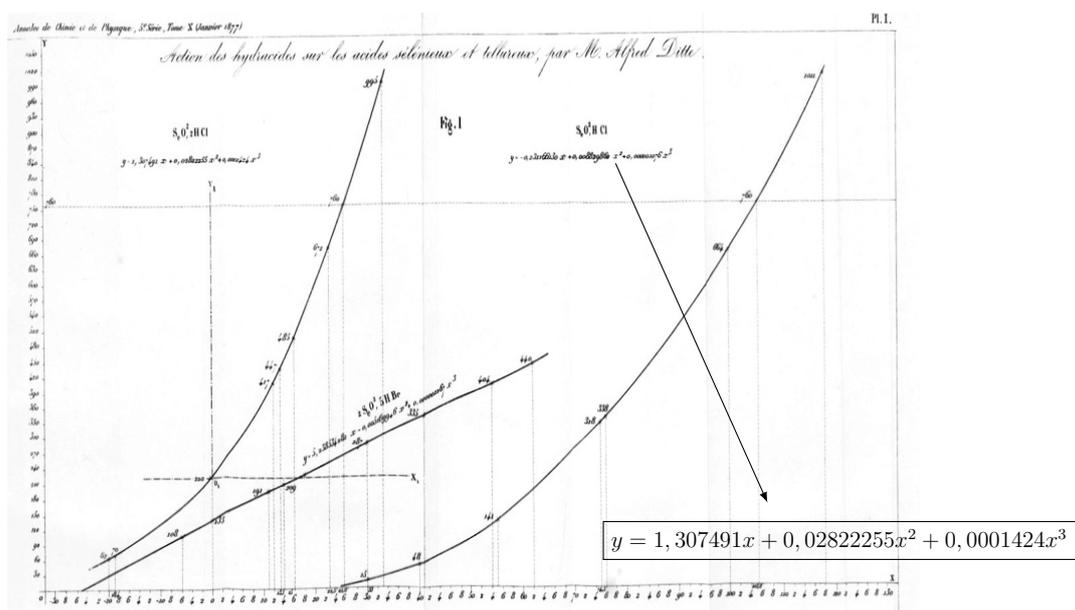


FIGURE VIII.15 – Courbes de dissociation de composés d’acides sélénieux et tellureux avec l’acide chlorhydrique accompagnées d’équations données par DITTE en 1877 (x correspond à la température en °C et y à la tension en millimètres de mercure) [DITTE 1877, planches]

que le tube est refroidi brutalement puis ouvert sur une cuve contenant de l’eau salée absorbant l’acide iodhydrique et libérant l’hydrogène dont la mesure du volume permet de remonter à la pression qu’il avait dans le tube scellé²²². DEBRAY présente également cette procédure dans le *Dictionnaire* de WURTZ et indique que « la tension de dissociation [...] se déduit du volume d’hydrogène mis en liberté »²²³. La « proportion des gaz dissociés » calculée par HAUTEFEUILLE correspondrait donc, si l’on suit son explication, à la pression d’hydrogène apparu, comparée à la pression totale d’acide iodhydrique introduit. Cela revient à exprimer la composition en hydrogène dans le mélange final car dans cette réaction, il n’y a pas de phénomène de contraction ou augmentation de « volumes » : deux volumes d’acide iodhydrique donnent un volume d’hydrogène et un volume de vapeur d’iode. Dans l’article initial, HAUTEFEUILLE n’est pas très clair sur ce point, ne donnant aucun détail, mais DEBRAY et DITTE remettent en forme ses résultats en les assimilant à la mesure d’une *tension de dissociation*. Dans cette reformulation des résultats, on constate chez DEBRAY notamment la volonté de ramener le cas de figure à celui « d’un corps qui se forme ou se détruit à la même température, suivant que la pression de ses éléments séparés est plus forte ou plus faible que la tension de dissociation pour la température considérée »²²⁴. Tout est donc ramené au cas de figure de la pression d’un gaz libéré par un solide. Dans l’*encyclopédie* de FRÉMY, DITTE décrit ses propres travaux sur l’acide sélénhydrique (voir la page 285) en indiquant qu’il a déterminé des tensions de dissociation maximum et minimum²²⁵. Cependant, la publication originale ne donne pas une tension de dissociation mais un pourcentage d’acide dans le mélange final²²⁶ et parle de « quantité dissociée »²²⁷. DITTE donne d’ailleurs les mêmes tableaux dans l’*encyclopédie* alors qu’il parle

222. DITTE 1882, p. 592.

223. DEBRAY 1869-1908, p. 1179.

224. *Ibid.*, p. 1179.

225. DITTE 1882, p. 604.

226. DITTE 1872b, p. 315.

227. *Ibid.*, p. 300.

de *tension de dissociation* dans le titre du paragraphe. Il utilise ensuite le concept de tension de dissociation pour raisonner sur les *extrema* de dissociation alors que celle-ci n'a jamais été calculée²²⁸. J'interprète cette remise en forme comme la généralisation au cours du temps de l'explication selon laquelle la tension de dissociation limite une réaction chimique.

Un autre type d'explication prend un rôle structurant dans les raisonnements, celui de l'effet des refroidissements rapides. DEVILLE a indiqué très souvent dans ses travaux du début des années 1860 que la trempe permettait d'empêcher la recombinaison chimique²²⁹. Cet argument apparaît progressivement dans les travaux de dissociation utilisant la technique des vases clos alors que pour les montages manométriques, il n'a pas tellement d'intérêt puisque le mélange dissocié est examiné directement à haute température par la mesure de pression. Mais l'utilisation de cet aspect dans l'interprétation des expériences n'est introduit que progressivement. En 1867, HAUTEFEUILLE par exemple ne parle pas de ce refroidissement, indice d'un facteur qui ne compte pas trop pour lui à ce moment. En revanche, DITTE teste en détail la différence entre un refroidissement lent et rapide en 1872 à propos de l'acide sélénhydrique (voir la page 285) et en reparle dans son article de l'*Encyclopédie de FRÉMY*²³⁰. En cas de refroidissement rapide, le mélange est figé dans son état alors que lors d'un refroidissement lent, il change de composition avec la variation de température²³¹. On voit donc cette question devenir importante mais l'interprétation donnée dans le cadre de la dissociation est différente de celle avancée dans les mécaniques chimiques basées sur les vitesses de réactions qui recherchent la cause de ce phénomène dans la diminution des vitesses de réaction avec la température. HAUTEFEUILLE et DITTE n'interprètent pas la trempe comme un ralentissement brutal des vitesses de réaction, concept qu'ils n'utilisent jamais. Pour eux, le refroidissement brusque est un moyen de retirer un corps d'un état dissocié et de l'empêcher de se recombinaison, ce qui correspond à l'approche de DEVILLE à propos des tubes chaud et froid dans lesquels un produit se retrouve piégé sur une paroi froide (voir la page 140). Ce type d'explication existe également dans la publication de TROOST et HAUTEFEUILLE, « Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium », dans laquelle ils indiquent que « pour obtenir un meilleur rendement en sous-chlorures, [ils] ont cherché à les soustraire à toute décomposition, en les refroidissant brusquement dans l'appareil lui-même. [Ils ont], pour cela, employé le tube chaud et froid de M. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE »²³². Dans l'optique de la dissociation, d'après mon analyse, l'expression « soustraire à la décomposition » signifie *amener dans un domaine de température qui ne permet plus la dissociation* sans se référer explicitement au concept de vitesse de réaction.

Dernier exemple d'une interprétation structurante, l'analogie entre vaporisation et dissociation est quasiment un *leitmotiv*. Par exemple, DITTE conclut en 1872 à propos d'expériences sur l'acide sélénhydrique dans lesquelles il a porté des parties du tube à différentes température que :

Si l'on considère un tube présentant, en ses divers points, des températures diffé-

228. DITTE 1882, p. 604.

229. Voir les pages 137, 140.

230. DITTE 1882, p. 592.

231. D'autres exemples de reprises d'interprétations ultérieures existent. HAUTEFEUILLE ne formule pas très clairement de conclusion à propos de l'effet de la mousse de platine (voir la page 283) mais DITTE et DEBRAY indiquent dans leurs articles d'encyclopédies que la mousse de platine permet d'atteindre rapidement une limite de réaction, que l'on parte d'acide iodhydrique ou d'un mélange de volumes égaux d'hydrogène et de vapeur d'iode [*ibid.*, p. 592] et [DEBRAY 1869-1908, p. 1179].

232. Une explication du montage est donné en note de bas de page [TROOST et HAUTEFEUILLE 1871b, p. 565].

rentes et contenant à la fois de l'hydrogène, de l'acide sélénhydrique et du sélénium en vapeur, la proportion de gaz sélénhydrique qu'il renferme, quand l'équilibre s'y est établi, est précisément la quantité maximum de cet acide, qui existerait dans ce tube entièrement porté à la température de son point le plus chaud. Si l'on rapproche ce fait de ce qui se passe dans une enceinte à température variable contenant une vapeur avec excès de liquide, où l'on sait que la tension maximum de la vapeur est celle qui correspond au point le plus froid (c'est l'énoncé du principe de WATT ou de la paroi froide), on retrouve, dans les propriétés de l'acide sélénhydrique, les analogies reconnues par M. Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE entre les phénomènes de combinaison et de condensation des vapeurs²³³.

Ce principe de WATT est également cité par DEVILLE dans ses études sur les oxydes de fer²³⁴.

Appareils, explications et gestes se trouvent donc associés dans un ensemble cohérent. Cet ensemble appareils-gestes-interprétations permettant d'établir des faits dans une forme normalisée a deux conséquences. D'une part, il offre un apprentissage efficace à un type de recherche et d'autre part, il permet la circulation d'une pensée sur la transformation chimique qui va la rendre interprétable par la théorie thermodynamique²³⁵.

VIII.4.3 La formation à, et par la recherche grâce à l'apprentissage d'une technicité : une « école de recherche » ?

Le laboratoire de l'ENS est caractérisé dès 1851 par la formation de ses membres par la manipulation, à l'image du laboratoire-école de LIEBIG (voir la page 53). Au départ, il s'agit essentiellement de techniques d'analyse mais à partir de la fin des années 1860, les appareils de dissociation apportent un autre type de technicité avec laquelle il est possible d'aborder des questions générales de chimie. Ils offrent donc une formation par la recherche. Raisonner sur les états de la matière et les causes des transformations chimiques par l'intermédiaire de paramètres tels que la température ou la pression devient en effet un mode d'étude classique au laboratoire de l'ENS.

Plusieurs types de problèmes peuvent être abordés, par exemple les hydrates de sels, la différence entre une combinaison et une dissolution (dans les travaux d'ISAMBERT, voir la page 279), les synthèses minérales comme celle du cyanogène, l'isomérisation (voir la page 277) ou les cristaux obtenus par la technique de l'agent minéralisateur. Ce type de raisonnement consistant à faire jouer un rôle majeur aux paramètres physiques macroscopiques est soutenu par des réalisations matérielles normalisées en correspondance avec le cadre conceptuel et la loi des tensions fixes. Les gestes et les techniques permettent l'acquisition de concepts dans des situations appropriées puis chaque chimiste a la possibilité d'aborder des sujets nouveaux.

Cette conclusion renvoie à la notion « d'école de recherche » en se référant dans un premier temps à la définition de l'historien Gerald GEISON²³⁶. Mais chez ce dernier, l'accent est

233. DITTE envisage ici une expérience où le sélénium est gazeux [DITTE 1872b, p. 300-301].

234. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870b, p. 1111.

235. C'est l'objet du chapitre X.

236. « Small groups of mature scientists pursuing a reasonably coherent programme of research side-by-side with advanced students in the same institutional context and engaging in direct, continuous social and intellectual interaction » [GEISON 1981, p. 23].

principalement mis sur le charisme du directeur de laboratoire, la maîtrise des voies de publication et la capacité à placer les étudiants, sans pour autant, il est vrai, négliger le rôle des techniques²³⁷. J.-B. MORELL a conclu pour sa part que le modèle du laboratoire-école est une modalité pédagogique, mais aussi un moyen d'organiser un travail collaboratif pour la recherche universitaire²³⁸. Il faut donc s'interroger sur la structure particulière que finissent par constituer le laboratoire de l'ENS et les travaux de dissociation qui s'y développent.

Pour ma part, j'attribue à la technicité apprise par les collaborateurs du laboratoire un rôle très fort. C'est parce qu'elle forme un tout cohérent avec un cadre conceptuel qu'elle rend possible le rassemblement des faits dans une loi générale et permet d'aborder des problèmes complexes, ce qui assure un bon rythme de publications des membres du laboratoire. Par ailleurs, pour les physiciens et chimistes de la génération suivante à la fin des années 1880, comme Pierre DUHEM ou Henry LE CHATELIER, la connaissance de ces techniques est essentielle. Leurs premiers traités montrent en effet une parfaite maîtrise des expériences de dissociation²³⁹.

Prendre en compte plus largement le rôle de la technique permet de rectifier une lecture qui consisterait à penser que tous ces collaborateurs ne peuvent être réduits qu'au rôle d'« élèves » du « maître » DEVILLE. À cette époque, les thèses sont réalisées dans une assez grande autonomie et s'apparentent à de complets mémoires de recherche rédigés par des chercheurs aux statuts divers : agrégés-préparateurs, agrégés affectés dans des lycées conduisant des recherches au laboratoire, professeurs d'autres institutions, ou encore, dans le cas de JOULIN ou LEMOINE, polytechniciens déjà en situation professionnelle, préparant une thèse ailleurs qu'à l'ENS et venant y chercher des techniques de références. De plus, j'ai établi que DEVILLE n'est plus l'organisateur principal de ses recherches à partir de 1867. Il est plus précis de constater au cours de cette accélération cognitive la structuration d'un groupe porteur d'une approche spécifique de la réactivité chimique associée à des techniques adaptées, ces dernières permettant par ailleurs la formation des chimistes. C'est la localisation du groupe au laboratoire de l'ENS, qui lui donne l'aspect d'une « école de recherche ». Il me semble finalement que dans les processus cognitifs, la créativité individuelle permise par la possession d'une technicité doit être davantage prise en compte qu'elle ne l'a été jusqu'à présent²⁴⁰.

237. Par ailleurs il existe des cas d'écoles non localisées. GEISON écrit en 1993 que sa liste de critères est surtout intéressante comme grille d'analyse [GEISON 1993, p. 227-239].

238. J.-B. MORELL par exemple a montré que le laboratoire de LIEBIG peut-être pris comme un cas historique permettant de réfléchir à la notion d'« école de recherche » en liant l'exemple à celui du laboratoire de Thomas THOMSON à Glasgow [MORELL 1972]. Voir aussi : [NYE 1993a, p. 52].

239. [LE CHATELIER 1888] et [DUHEM 1886].

240. Dans des travaux de sociologie de la connaissance comme ceux de S. SHAPIN et S. SCHAFFER dans *Leviathan et la pompe à air* par exemple, la recherche du lien entre connaissance et ordre social fait passer au second plan le rôle joué par la maîtrise technique dans le développement des concepts permettant d'imposer les faits. Les auteurs analysent l'affrontement entre Robert BOYLE et Thomas HOBBS (1588–1679) dans l'Angleterre du XVII^e siècle, le premier utilisant la pompe à vide pour argumenter sur ce que doit être la méthode expérimentale et le second arguant que cette démarche n'est pas de la philosophie naturelle. La « technologie matérielle » est considérée essentiellement comme destinée à jouer un rôle « objectivant », permettant d'éliminer l'intervention humaine et de conférer aux faits leur objectivité parce qu'un ensemble de savants les produisent de la même manière (« les connaissances légitimes étaient objectives dans la mesure où tous les membres du collectif les produisaient et s'accordaient à leur sujet de plein gré » [SHAPIN et SCHAFFER 1985 (trad. 1993), p. 80]). Pourtant, un passage laisse penser que l'appareil n'a pas seulement un rôle *objectivant* mais permet aussi un travail sur des concepts comme le « ressort », la « pression » ou la « pesanteur » et sur le problème des causes [ibid., p. 53-59]. Les auteurs ne reviennent cependant pas sur cet aspect en conclusion.

VIII.4.4 Un groupe capable de résoudre des problèmes cognitifs fondamentaux par une technique liée à des concepts

Les techniques de dissociation permettent finalement d'aborder des problèmes fondamentaux de la chimie de cette époque comme la distinction entre combinaison et dissolution, la caractérisation de combinaisons chimiques jusqu'à présent masquées à l'analyse, l'isomérisation, l'élaboration d'une mécanique chimique englobant les réactions en voie sèche et celles en solution ou la perspective de rapprocher la dissociation du changement d'état. A cela il faut rajouter la question des densités anormales et de la validité de la loi d'AVOGADRO * qui va générer de nouvelles controverses après 1875 et que TROOST par exemple abordera à l'aide de la dissociation²⁴¹. Quelques études restent rattachées à leurs fondements techniques initiaux, qui eux aussi constituent toujours des problèmes à résoudre : la synthèse minéralogique ou le comportement des espèces minérales à haute température. La situation décrite ici est donc celle d'une investigation expérimentale dans des domaines très variés et fondamentaux, grâce à des instruments et des concepts servant de principe classificateur et structurant, et non pas celle d'expériences répétitives uniquement destinées à accumuler des données, telles que le concept de « science normale » de Thomas KUHN aurait tendance à présenter ce type de recherche. Dans ces travaux de dissociation, les mesures ne sont pas monotones, répétitives, ne posant aucun problème dans leur réalisation d'une part et dans leur interprétation d'autre part. Je l'ai évoqué avec l'étude du cyanogène de TROOST et HAUTEFEUILLE (voir la page 277) et la mesure des tensions de dissociation de sels ammoniacaux d'ISAMBERT (voir la page 279). Des phénomènes parasites ou des difficultés à maîtriser les températures imposent de définir quelles sont les mesures acceptables, ou vraisemblables, par la comparaison permanente des résultats d'analyse à l'acte de production d'un corps. C'est d'ailleurs l'une des raisons qui pousse ISAMBERT à comparer le phénomène de dissociation à celui de dissolution afin de distinguer nettement les deux phénomènes, ce qui permet d'évacuer les doutes liés aux incertitudes expérimentales²⁴². Ainsi, même en présence d'une technique en train de s'améliorer sur le plan métrologique, il est toujours nécessaire de raisonner en faisant se répondre des observations, elles-mêmes classées à l'aide d'interprétations²⁴³. Une théorie ne vient pas miraculeusement tout mettre en ordre.

Le concept de tension de dissociation notamment ne se présente toujours pas comme un concept théorique parfaitement défini. En raison du raccordement des questions minéralogiques et métallurgiques aux expériences plus anciennes montrant qu'une réaction peut être limitée par la pression d'un gaz (voir la page 269), la définition de la tension de dissociation fluctue entre pression mesurable et fraction dissociée. Il serait donc difficile de voir dans ces expériences l'application d'un *paradigme*, au sens de Thomas KUHN, compris comme modèle de résolution théorique d'une énigme²⁴⁴. Dans toutes les recherches sur la dissociation, chaque problème

241. Voir le tableau VIII.1 et l'analyse de la controverse en page 369.

242. Voir : [ISAMBERT 1868, p. 153-156] puis la conclusion [ibid., p. 158-159].

243. Ibid., p. 135-137.

244. KUHN distingue plusieurs phases dans l'élaboration des sciences. Tout d'abord, « l'acheminement vers la science normale » caractérisée par une accumulation de faits au hasard et venant d'arts comme la médecine, la métallurgie, l'artisanat ou la technologie [KUHN 1962 (ed. 1970, trad. 1983), p. 36]. Ces faits sont interprétés de manières différentes jusqu'à ce qu'une théorie soit jugée meilleure que ces concurrentes pour les interpréter et acceptée comme *paradigme* [ibid., p. 38-39]. Ce basculement inaugure une phase de *science normale*, « recherche solidement fondée sur un ou plusieurs accomplissements scientifiques passés » [ibid., p. 29]. Le paradigme est un « schéma ou un modèle accepté » permettant à cette « science normale » de « forcer la nature à se couler dans la boîte préformée et inflexible que fournit le paradigme » [ibid., p. 45-46]. KUHN qualifie le travail de la science nor-

abordé représente au contraire un cas nouveau, et permet de retravailler le cadre conceptuel²⁴⁵. À cela se rajoutent les utilisateurs occasionnels de ces techniques comme le chimiste JOULIN ayant simplement besoin d'un mode opératoire pour manifester un phénomène différent de ce qu'il pratique habituellement, les réactions entre sels en voie humide, afin de compléter des travaux auxquels il donne des perspectives minéralogiques et industrielles²⁴⁶. Il représente donc un exemple de chimiste partageant avec DEVILLE et DEBRAY la conception d'une science tournée vers les applications, issu d'un autre groupe et venant chercher une technique et une approche conceptuelle adaptée à la voie sèche. JOULIN peut donc, de manière ponctuelle, utiliser une technique et un mode de raisonnement sortant de ses études habituelles sans pour autant être prisonnier d'un paradigme. Ce groupe rassemblé autour de l'ENS n'est donc pas une structure figée, contrainte par une théorie unique, qui imposerait à ses membres une manière de résoudre des problèmes. Seuls quelques éléments d'interprétation sont normalisés et donnent la possibilité de s'attaquer à des problèmes plus complexes.

Enfin, les chimistes de l'ENS ne se consacrent pas qu'à la dissociation. Il ne serait donc pas exact de les décrire comme enfermés dans un paradigme. À partir de 1868, l'approche calorimétrique s'installe également au laboratoire de l'ENS. La thèse de DITTE par exemple montre l'utilisation de chaleurs de réaction comme critère de réactivité, comme le fait BERTHELOT avec le [principe du travail maximum](#)*²⁴⁷. Par ailleurs, l'activité métallurgique y est toujours présente. Enfin, des variantes existent dans les styles de raisonnements et les concepts utilisés. DEVILLE rejette en 1870, le terme *d'équilibre*, car il renvoie à l'équilibre de forces (voir la page 288), mais tous ses collaborateurs ne sont pas aussi radicaux. Par exemple, HAUTE-FEUILLE, pour montrer que la combinaison d'iode et d'hydrogène nécessite du temps, rapporte

male de « travail de nettoyage » du paradigme, sans inventions théoriques particulières, sans découvertes majeures [*ibid.*, p. 46-59]. Ce travail de nettoyage est caractérisé par des « résolutions d'énigmes » sélectionnées par le paradigme mais dont les résultats attendus sont dans une gamme étroite [*ibid.*, p. 60-63]. Le paradigme peut connaître différentes évolutions. Soit il change par un processus « d'assimilation conceptuelle » face à des découvertes [*ibid.*, p. 87], ou alors il est remis en cause, principalement suite à l'émergence d'une théorie nouvelle élaborée suite à la persistance d'anomalies constatées expérimentalement entraînant une crise durable, ce qui déclenche une révolution scientifique et un changement de paradigme [*ibid.*, p. 100-113]. KUHN fait donc de l'existence d'une théorie adéquate et dominante le point-clé de son modèle épistémologique et donne au terme *énigme* une définition restrictive en indiquant que les résultats des résolutions de celles-ci sont dans une gamme étroite. Il a été ensuite amené à distinguer différentes significations du « paradigme ». Le terme complémentaire de « matrice disciplinaire » dans une postface écrite en 1869 désigne l'ensemble des « généralisations symboliques », ou encore éléments formels, des croyances postulant les éléments de base comme les interactions entre atomes, l'existence de forces ou de champs, et des « valeurs » [*ibid.*, p. 248-251].

245. Par exemple, en 1875, DEVILLE et DEBRAY publient des travaux sur un oxyde de ruthénium très instable qui présenterait un phénomène de dissociation par refroidissement. L'instabilité de cet oxyde leur a d'ailleurs valu un accident de laboratoire par explosion [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1875, p. 542].

246. Minéralogiques tout d'abord dans la mesure où JOULIN indique en conclusion que son travail « peut aider à expliquer la formation d'un grand nombre de gisements d'oxydes dans la nature ». Industrielles ensuite, en écrivant que « l'industrie pourra tirer [parti] des indications renfermées dans cette étude, notamment pour la préparation d'un certain nombre de corps à l'état de pureté » [JOULIN 1872, p. 18].

247. Sur le principe du travail maximum, voir la page 230. Une partie de la thèse de DITTE concerne des recherches thermiques se traduisant par des mesures de chaleurs de combustion de l'iode et des chaleurs de dissolution de l'acide iodique. On y retrouve l'utilisation de la notion de *chaleur de contraction* datant des recherches de DEVILLE de 1860 (voir la page 120). Celle-ci sert à discuter l'écart entre chaleurs de dissolution des acides iodiques hydratés et anhydres [DITTE 1870, p. 60]. Un [calorimètre à mercure](#)* est utilisé, signe de l'importation croissante de ces techniques au laboratoire après 1865. Un chimiste comme DITTE est donc capable de prendre en main plusieurs catégories de techniques pour résoudre des problèmes chimiques globaux. Voir : [*ibid.*, p. 52]. Il y utilise aussi toujours le concept de chaleur de contraction [*ibid.*, p. 60]. Une publication de 1876 de DEVILLE et TROOST montre le recours aux chaleurs de réactions comme critère de réactivité [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE et DEBRAY 1876].

des expériences dans lesquelles il maintient de l'iode et de l'hydrogène pendant une heure en vase clos à 440°C et établit que plus la proportion d'iode par rapport à l'hydrogène est forte plus la proportion d'acide iodhydrique formé est importante²⁴⁸. Il conclut finalement qu'il « s'établit un équilibre variable avec les quantités relatives des corps réagissant » et ajoute que « cet équilibre, ne s'établissant que lentement, conduit à soupçonner qu'il est le résultat de combinaisons et de décompositions successives déterminées par les oscillations de températures qui, pour se produire un grand nombre de fois, réclament un temps notable »²⁴⁹. Cette conclusion est remarquable par l'usage du mot « équilibre » mais aussi par une interprétation spéciale. Il est en effet question d'oscillations successives de températures dont on ne comprend pas bien l'origine puisqu'il travaille à température constante²⁵⁰. Mais HAUTEFEUILLE, tout en indiquant vouloir se positionner par rapport à des explications de nature plus théoriques, n'en dit pas plus.

Entre « école de recherche » et « paradigme », je propose d'employer le terme de *groupe épistémique* pour décrire cette communauté de chimistes localisés au laboratoire de l'ENS, appendice du collectif techno-scientifique minéro-métallurgique de haute température, développant la voie de recherche sur la dissociation, grâce à des techniques, un cadre conceptuel, des interprétations et des protocoles expérimentaux normalisés et des modes de représentation des données. Cet ensemble de principes structurants procure à chaque expérimentateur la capacité d'aborder ses propres problèmes de recherche. La *loi des tensions fixes**, que DEBRAY appelle plutôt dans un premier temps « loi fondamentale de la dissociation » (voir la page 266), organise les faits autour d'un principe directeur de classification et leur donne donc une nouvelle assise. La dissociation est alors devenue un *fait général*, associée à une perspective d'explication des réactions.

248. Établi par analyse de l'hydrogène restant [HAUTEFEUILLE 1867c, p. 610].

249. *Ibid.*, p. 610-611.

250. Il est probable que cette ébauche d'explication soit liée aux idées développées par le chimiste autrichien Leopold PFAUNDLER (voir la page 302).

IX

La loi d'action des masses et la « théorie de l'action inverse » à l'épreuve de travaux de voie sèche en France

IX.1 Contre la dissociation : l'équilibre mobile et le concept de vitesse de réaction emprunté à la voie humide

IX.1.1 Interprétation cinétique et idée d'équilibre mobile en réaction à la « théorie de la dissociation »

IX.1.1.1 Indices d'une mutation du concept d'équilibre dans les travaux de chimie organique des années 1860

La critique de DEVILLE dans ses *Leçons sur la dissociation* portant sur les notions d'affinité et de force chimique finit par peser sur d'autres mécanique chimique, notamment celles travaillées en pharmaco-chimie reposant sur les concepts d'équilibres en tant que réactions limitées par leur inverse, de mécanisme et d'évolution temporelle (voir le chapitre V). En effet, l'équilibre conçu comme une opposition de forces peine à interpréter la séparation spontanée d'un corps sous l'effet de la chaleur, phénomène au cœur des réflexions sur la dissociation¹. Il va en résulter une rupture conceptuelle remettant en cause l'équilibre de forces chimique pour un équilibre de vitesses de réactions. Ce changement commence à apparaître dans les écrits de BERTHELOT et WURTZ des années 1860. Dans la publication « Action de l'hydrogène libre sur les carbures d'hydrogène », BERTHELOT renvoie en 1866 à l'idée d'un équilibre de forces, nous l'avons vu, mais en utilisant des formulations comme « la tendance simultanée à deux réactions inverses »², il suggère également un déroulement de deux processus de manière syn-

1. Cette difficulté a été commentée en page 167.

2. BERTHELOT 1866a, p. 437.

chrone et a recours en permanence dans son raisonnement à l'influence du temps³. Dans une autre publication de 1866 sur la « théorie des corps pyrogénés », il emploie un terme particulier, *l'équilibre mobile* en écrivant que l'association de « chaque genre de réaction et la réaction réciproque, conduit fréquemment à une sorte d'équilibre mobile, variable avec la température, et les corps qui se trouvent en présence, équilibre analogue à celui qui se produit lors de la dissociation des composés binaires ». WURTZ propose également en 1865 dans une publication sur le bromhydrate d'amylène de tenir compte des « vitesses de décomposition » pour caractériser « l'énergie plus ou moins grande avec laquelle la décomposition s'accomplit à un moment donné » après avoir décrit deux actions qui s'opposent⁴. On retrouve donc la même utilisation simultanée chez les deux auteurs de l'opposition entre des tendances contraires et de la vitesse de la réaction. Tout en se référant à la statique des sels, ces travaux indiquent donc un changement conceptuel au cours des années 1860. La première partie a montré qu'un formalisme existe en chimie par voie humide pour mathématiser les réactions de type **déplacement double***. Apparaissant sous une première forme dans les travaux de BERTHELOT sur les *éthers* en 1862 (voir la page 233) puis retravaillé par les norvégiens GULDBERG et WAAGE entre 1864 et 1867 mais aussi par les britanniques ESSON et HARCOURT au même moment, ce formalisme prend la forme d'une loi adaptée à la voie humide, la **loi d'action des masses*** (voir la page 237). Cette dernière, tant qu'elle est pensée comme une opposition de forces des processus chimiques dépendant de la masse présente, est quasi inapplicable à la voie sèche car il est compliqué avec les connaissances de l'époque de transposer des paramètres de type *concentration massique* aux états gazeux dont la nature est encore sujette à débats. Par ailleurs, les décompositions spontanées, ou dissociations, mises en évidence par les travaux du groupe de l'ENS semblent échapper à une interprétation basée sur une opposition de forces puisque celle de décomposition spontanée d'une seule molécule est difficile à définir. Ce chapitre va montrer qu'en 1867, sous la pression de la réussite des travaux de dissociation dans les gaz, une interprétation inspirée de la théorie cinétique des gaz va définitivement mettre fin au concept d'équilibre entre forces pour celui d'égalité de vitesses de deux réactions opposées, idée parfois appelée « équilibre mobile » ou encore, « théorie de l'action inverse ». Des travaux en voie sèche vont alors se développer, avec quelques chimistes importants en France, prenant le contre-pied de ce que les détracteurs des travaux de DEVILLE appellent la « théorie de la dissociation », le mot *théorie* prenant ici le sens péjoratif d'une spéculation hasardeuse, dans la continuité des critiques du chimiste SCHROEDER VAN DER KOLK (voir la page 166). Dans ce chapitre, le recours occasionnel à cette expression désignera l'*approche de la dissociation*, à distinguer du simple phénomène correspondant à une décomposition limitée.

IX.1.1.2 L'interprétation cinétique des équilibres chimiques de Leopold PFAUNDLER (1867)

Un mémoire écrit par Leopold PFAUNDLER en 1867 constitue le principal repère historique de cette approche de l'équilibre mobile. Fils d'un avocat autrichien ayant effectué ses études

3. Avec par exemple les termes : « en développant lentement », « formation graduelle, avec des vitesses inégales » [BERTHELOT 1866a, p. 438]. Autre exemple : dans l'article « Théorie des corps pyrogénés » de 1866, BERTHELOT écrit que « deux actions opposées se limitent l'une et l'autre, en se manifestant simultanément » [BERTHELOT 1866c, p. 471].

4. WURTZ 1865, p. 730.

puis exercé une grande partie de sa carrière à Innsbruck entre 1857 et 1861⁵, PFAUNDLER passe six mois chez LIEBIG à Munich, devient préparateur du chimiste HLASIWEST entre 1861 et 1864 à Innsbruck puis étudie un an à Paris, entre 1864 et 1865, où il travaille au laboratoire de WURTZ, de RÉGNAULT et suit des leçons auprès de SAINTE-CLAIRE DEVILLE et BERTHELOT. Il est donc au contact des principaux chercheurs en mécanique chimique en France, qui plus est, à une époque où le sujet prend de l'importance. Il est ensuite nommé à l'Université d'Innsbruck, à partir de 1866, période correspondant au moment de l'écriture du mémoire dont je vais parler. Il obtiendra en 1891 un poste de professeur à l'Université de Graz en remplacement de Ludwig BOLTZMANN (1844–1906)⁶. Son mémoire de 1867, « Beiträge zur Chemischen Statik »⁷ se revendique comme étant dans la continuité de l'interprétation cinétique de l'équilibre entre liquide et vapeur de CLAUSIUS de 1857 qu'il faut donc préciser.

Parallèlement aux nouvelles théories mécaniques de la chaleur à partir de 1850 (voir la page 115), émerge une interprétation des propriétés des gaz basée sur la *théorie cinétique*. CLAUSIUS en est un des principaux artisans avec, en 1857, la publication du mémoire « Sur la nature du mouvement auquel nous donnons le nom de chaleur »⁸. Cette théorie repose sur des idées développées depuis les philosophies mécanistes de la matière du XVIII^e siècle et connaît un rapide développement dans les années 1850, avec, comme premier contributeur, le physicien allemand August Karl KRÖNIG (1822–1879) qui démontre en 1856 la *loi de BOYLE-MARIOTTE* * par un modèle de sphères élastiques animées d'un mouvement de translation. L'article de CLAUSIUS est publié l'année suivante en 1857⁹. Anouk BARBEROUSSE souligne le rôle de l'autorité de CLAUSIUS dans le succès de cette théorie, dans un contexte nouveau sur la question de la chaleur¹⁰. Sa coïncidence dans le temps avec les débats sur l'atomisme en chimie lui est également favorable car pour les chimistes attachés au réalisme de l'atome, toute représentation microscopique de la matière est pertinente.

En substance, la théorie cinétique des gaz repose sur les idées que la pression correspond à la résultante des chocs des particules sur les parois d'un récipient, que le volume des particules est négligeable devant le volume occupé par le gaz, que les durées de chocs sont négligeables devant celle qui les sépare et qu'il n'y a pas d'interaction entre particules en dehors des chocs¹¹. CLAUSIUS apporte des développements complémentaires en attribuant aux molécules polyatomiques une énergie cinétique de rotation et de vibration et non seulement de translation. Les calculs permettent d'établir que l'ensemble des chocs mutuels entre molécules ainsi que ceux contre les parois conduit à une distribution de l'énergie cinétique dont la moyenne correspond à la température¹². Le modèle permet de définir la notion de *gaz parfait* et donne également une interprétation de l'état solide, dans lequel les molécules ont une position fixe, puis de l'état liquide, dont les molécules se meuvent les unes par rapport aux autres, tout en restant en interaction. L'interprétation cinétique de l'équilibre liquide-vapeur quant à elle postule que sous l'effet

5. Sur PFAUNDLER, voir : [JENSEN et KUHLMAN 2012], [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 430].

6. Voir : [JENSEN et KUHLMAN 2012].

7. Traduit récemment en anglais : « A Contribution to Chemical Statics » [PFAUNDLER 1867 (trad. anglaise 2011)]. Voir l'introduction de cette traduction par les historiens William B. JENSEN et Julia KUHLMAN dans : [JENSEN et KUHLMANN 2011].

8. « Über die Art der Bewegung, die wir Wärme nennen ». Voir : [BARBEROUSSE 2002, p. 31].

9. Voir : [ibid., p. 31-35] et [JENSEN et KUHLMAN 2012, p. 1-2].

10. BARBEROUSSE 2002, p. 36.

11. Ibid., p. 37-39.

12. [JENSEN et KUHLMAN 2012, p. 2]. Le modèle sera complété avec la notion de *libre parcours moyen* en 1858 puis en 1860, par James Clerk MAXWELL (1831–1879), avec une fonction de distribution des vitesses.

de leur agitation, une partie des molécules provenant du liquide peut être arrachée à la « sphère d'action » des autres tandis que des molécules de la vapeur heurtent la surface du liquide qui représente une paroi susceptible d'en absorber une fraction. Lorsque le flux des molécules quittant le liquide devient égal à celui quittant l'état gazeux, il y a équilibre. Plus la température est élevée, plus le flux de molécules en provenance de l'état liquide est élevé et donc, plus la pression de la vapeur est élevée en raison d'une plus grande fréquence de chocs sur la surface de liquide¹³.

Dans son introduction, PFAUNDLER indique vouloir développer par des raisonnements analogues une théorie capable d'expliquer des faits chimiques qui n'auraient pas pour lui encore reçu d'hypothèses convenables, dont la dissociation, l'action des masses, les affinités et l'état d'équilibre entre réactions opposées, c'est-à-dire à peu près tous les problèmes qui se posent à ce moment à la mécanique chimique¹⁴. L'article est structuré en trois parties suivies d'une conclusion et d'une annexe consistant en une analyse de la critique de SCHROEDER VAN DER KOLK contre DEVILLE. La première partie traite de la *dissociation* au sens d'une *décomposition partielle* avec beaucoup d'exemples empruntés aux cas de densités anormales (voir la page 205). L'article fait des décompositions spontanées sous l'action de la chaleur une question centrale, ce qui montre l'importance de la voie sèche en mécanique chimique. PFAUNDLER commence par remarquer qu'à une température donnée, toutes les molécules d'un gaz devraient subir une séparation mais d'après l'expérience, seule une partie d'entre elles se décompose. Ce fait le conduit à considérer que l'analogie de DEVILLE entre état dissocié et état d'équilibre liquide-vapeur est pertinente, contrairement à VAN DER KOLK (voir la page 166), mais à la reconsidérer à la lumière de l'hypothèse cinétique de CLAUSIUS. En effet, pour lui, comme CLAUSIUS, il n'est pas suffisant d'établir que la pression partielle d'une vapeur détermine le maximum de vaporisation ou bien que la pression partielle d'un produit de réaction la limite pour expliquer vraiment le phénomène. Pourquoi y aurait-il des différences de comportements entre molécules placées dans les mêmes conditions¹⁵ ?

L'interprétation de CLAUSIUS est d'abord transposée au cas du solide libérant un gaz, avec l'exemple du carbonate de calcium, où l'on voit donc le poids des phénomènes mis en évidence par les recherches de dissociation en France. L'explication est exactement la même que pour l'équilibre liquide-vapeur : sous l'effet de l'augmentation de température, plusieurs molécules acquièrent un « mouvement interne » qui conduit à la décomposition et à la libération de molécules de dioxyde de carbone se retrouvant dans une situation analogue à celle de la vapeur dans l'interprétation de CLAUSIUS, c'est-à-dire que sous l'effet des chocs successifs, une partie d'entre elle se recombine à la chaux. Ensuite, pour le cas de la dissociation d'une vapeur, envisagé sous un angle général, PFAUNDLER s'appuie essentiellement sur l'idée que l'énergie cinétique est distribuée autour d'une valeur moyenne qui est donc différente pour chaque molécule à une température donnée. Certaines d'entre elles, possédant le « mouvement interne » le plus élevé, se séparent, libérant des molécules plus petites. Ces dernières à leur tour subissent des chocs si bien que leur « état de mouvement » varie jusqu'à ce qu'une partie d'entre elles soit en mesure de se recombinaison. Lorsque la fréquence des décompositions est égale à celle des

13. Voir l'explication de cette interprétation dans : [ANTZOULATOS 2016, p. 428].

14. Voir : [PFAUNDLER 1867 (trad. anglaise 2011), p. 1-2]. Par la suite la pagination de cet article correspondra à l'article traduit et non l'article original en allemand.

15. *Ibid.*, p. 2-3.

recompositions, il y a « équilibre »¹⁶. S'appuyant sur les expériences de DEVILLE et PEBAL (voir la page 208), il indique que la création d'une ouverture dans la paroi du récipient, ou que le placement d'un élément poreux, entraînerait une dissociation totale en raison de la diffusion plus lente des molécules non dissociées¹⁷. Les faits exploités par PFAUNDLER sont donc ceux issus de la dissociation étudiés en première partie, d'où leur importance dans l'histoire de la chimie à cette époque, à une échelle internationale.

Dans la deuxième partie, il aborde le cas des réactions de **déplacement simple*** et **déplacement double***, qui selon lui, correspondent aux cas où « l'affinité est fonction de la masse »¹⁸. C'est une manière de passer à une généralisation en se référant au domaine classique étudié par BERTHOLLET (voir la page 95). Les travaux de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES sur les éthers sont présentés, ainsi que les équilibres des carbures d'hydrogène étudiés par BERTHELOT (voir la page 172). Ces faits établis en France sont donc connus et discutés à l'étranger, comme ceux de dissociation. Pour expliquer les cas du simple déplacement¹⁹, l'idée d'une « molécule de transition » est utilisée, renvoyant à la mécanique chimique plutôt pratiquée en pharmaco-chimie (voir le chapitre V). Le raisonnement est le suivant : à des températures trop basses pour envisager une dissociation complète d'une molécule AB, cette dernière s'associe avec une molécule C sous forme d'une *molécule de transition* ; le « mouvement externe » des deux molécules est converti en « mouvement interne » ; si l'affinité entre les trois constituants A, B et C n'est pas assez forte pour les maintenir ensemble, il peut y avoir séparation. Cette séparation peut se faire de deux manières. Si AB avait déjà un fort « mouvement interne » préalablement à la formation de la « molécule de transition », alors cette dernière se décompose plutôt en formant A et BC. Sinon, il se formera AB et C. Ce processus peut continuer jusqu'à transformation complète sauf si la température considérée permet à certaines molécules BC de se décomposer, ce qui conduit donc à un équilibre²⁰. L'ajout d'un constituant en excès, cas classique permettant de tester l'action des masses, est ensuite examiné sous cet angle. Les équilibres étant perturbés dans le cas d'un tel ajout, la réaction peut devenir complète, résultat obtenu en retirant également le produit de la réaction en continu. Cette expérience étant difficile à concevoir dans le cas d'un mélange de gaz, PFAUNDLER l'illustre avec des réactions comportant un composant solide ou liquide, par exemple, le cas d'un métal oxydé par de la vapeur d'eau et sa réciproque, l'oxyde réduit par l'hydrogène²¹. En troisième partie, il cherche à se démarquer de la « théorie » de WILLIAMSON basée sur l'échange permanent d'un atome entre deux molécules (voir la page 226). Il envisage pour sa part des « états de mouvements » variables pour chaque molécule qui permettent de postuler des « réactions opposées simultanées ». PFAUNDLER pense en définitive que son système est plus universel, notamment parce qu'il explique le cas de dissociation²².

Ce mémoire de PFAUNDLER est important pour le changement conceptuel qu'il révèle. À partir de 1867/1868, l'équilibre pensé comme *équilibre de forces* va laisser la place à un concept d'équilibre correspondant à une égalité de vitesses de réactions opposées. Dans sa réflexion, PFAUNDLER accorde une place importante à l'état gazeux d'une part et aux questions

16. *Ibid.*, p. 3-4.

17. Voir la *loi de GRAHAM**. [*ibid.*, p. 4].

18. *Ibid.*, p. 5.

19. Je rappelle qu'il s'agit d'un processus du type : $AB + C \longrightarrow A + BC$.

20. PFAUNDLER 1867 (trad. anglaise 2011), p. 5.

21. *Ibid.*, p. 6-7.

22. *Ibid.*, p. sqq. 9.

que pose le cas particulier de la dissociation d'autre part. Le fait qu'il consacre une annexe à la critique de VAN DER KOLK contre la dissociation selon DEVILLE renforce ma conclusion du rôle stimulant des études de dissociation sur les autres recherches car il est nécessaire pour PFAUNDLER de faire un état des lieux sur ce sujet apparaissant donc comme un enjeu du moment. C'est pourquoi je considère que la production de faits de dissociation par voie sèche, particulièrement en France, a une conséquence majeure sur la mécanique chimique dans son ensemble, non seulement parce qu'elle montre des phénomènes nouveaux mais surtout parce qu'elle questionne l'ensemble des manières d'aborder la réactivité chimique, les met sous tension et provoque des changements conceptuels. La vision statistique de PFAUNDLER inspirée de la théorie cinétique de la matière ne sera pas adoptée par tous les autres chimistes mais en revanche, l'idée d'une opposition de vitesse va s'imposer. Cela pourrait être l'indication que PFAUNDLER n'est pas le créateur exclusif de cette nouvelle manière de penser l'équilibre chimique mais qu'il en fait la synthèse en y apportant une option personnelle, qui lui semble la meilleure, celle de la description statistique et cinétique. Engagé dans la même voie pendant un temps, le chimiste allemand August HORSTMANN s'en éloignera pour se tourner vers une théorie basée sur l'entropie (voir la page 367). En ce sens, je ne crois pas qu'il faille considérer le mémoire de PFAUNDLER comme le prolongement direct des travaux théoriques de CLAUSIUS. Tout d'abord, contrairement à la théorie cinétique des gaz, il ne comporte aucune équation, ni aucune expression mathématique d'une énergie cinétique moyenne. Ce n'est donc pas une application des développements mathématiques de CLAUSIUS²³. Le raisonnement de PFAUNDLER se développe sur la base de concepts comme le « mouvement externe » ou « interne » en les combinant à celui d'affinité pour expliquer plusieurs faits. Parfois l'idée d'énergie cinétique est suggérée avec le terme *vis viva*. Les historiens William B. JENSEN et Julia KUHLMAN soulignent également la parenté entre son idée de « molécule de transition »²⁴, et celle de « complexe » se formant entre deux molécules pendant la réaction, due à KEKULÉ²⁵. Le texte de PFAUNDLER articule donc des observations entre elles grâce à des concepts inspirés d'autres théories mais non nécessairement définis mathématiquement. Derrière ces raisonnements enfin, une *idée générale* sert de guide, qui existe depuis longtemps et à laquelle CLAUSIUS a donné une large perspective par ses travaux de 1857, celle d'un équilibre pensé comme le résultat de deux processus microscopiques se déroulant à la même vitesse.

IX.1.1.3 L'idée générale d'équilibre mobile

Dans un article de 1912, le physicien suisse Charles-Eugène GUYE (1866–1942), frère du chimiste Philippe-Auguste GUYE, fondateur du *Journal de chimie physique* en 1903, attribue une origine possible de ce concept d'équilibre aux travaux du physicien genevois Pierre PREVOST qui a publié en 1791 un « Mémoire sur l'Équilibre du feu »²⁶. GUYE dénomme cette idée, « équilibre mobile de température »²⁷. Il voit dans cet article, l'exposé d'une idée consistant à

23. Pour comprendre la différence entre ces deux types d'écrits, voir par exemple les extraits du mémoire de CLAUSIUS dans : [BARBEROUSSE 2002, p. sqq. 47].

24. La traduction anglaise donnée dans l'article est « transient molecule ». Le terme « aggregated molecule » est également employé.

25. Voir : [JENSEN et KUHLMAN 2012, p. 8] et, dans le texte de PFAUNDLER : [PFAUNDLER 1867 (trad. anglaise 2011), p. 13]. Voir aussi [BENFEY 1963, p. 574-575]. cet article montre qu'A. LAURENT a également développé l'idée d'une molécule intermédiaire.

26. PREVOST 1791.

27. GUYE 1912, p. 469.

« considérer l'état d'équilibre comme résultant de deux courants égaux et inverses »²⁸. Le mémoire de PRÉVOST porte sur l'expérience de la réflexion du froid, consistant à placer au foyer d'un miroir parabolique un récipient rempli de glace. Face à ce premier miroir, on positionne un second muni à son foyer d'un thermomètre. Ce dernier accuse alors une baisse de température, de même qu'il détecterait une augmentation si l'on plaçait un boulet chauffé (sans pour autant émettre de lumière) à la place du récipient de glace. Contrairement à d'autres interprétations de l'époque supposant que le sens de propagation de la chaleur peut s'inverser²⁹, PRÉVOST propose l'idée que chacun des deux corps placé à un foyer émet son propre « feu rayonnant » et qu'en cas de différence de ces « feux » en raison d'un écart de température des corps, un déséquilibre apparaît, provoquant une évolution des températures tendant à rétablir l'équilibre. Les températures des deux corps se rapprochent alors. Pour GUYE, l'essor pris par les théories cinétiques de la matière au XIX^e siècle doit beaucoup à cette idée qu'il dénomme *équilibre mobile**³⁰. Il considère par exemple que les formules mathématiques donnant la quantité de chaleur diffusant dans un solide soumis à une hétérogénéité de température (ou encore *loi de FOURIER* *) ou le flux de matière diffusant dans un milieu de concentration non homogène est une conséquence de ce principe. Il donne aussi les exemples du liquide en équilibre avec sa vapeur, dont le flux de molécules évaporées s'équilibre avec celui de molécules condensées et de l'équilibre chimique « considéré comme limite de deux réactions inverses »³¹. Pour jauger ce type de texte, il ne faut pas oublier que GUYE, dans le contexte de la physique des années 1910 et de ses propres travaux est peut-être tenté de présenter cet article comme un écrit fondateur des idées prévalant dans les théories microscopiques des phénomènes physiques. Ce qui m'intéresse ici est de voir dans la publication de ce mémoire de PRÉVOST l'indice de l'existence à la fin du XVIII^e siècle d'une idée générale du même type que celle du pouvoir séparateur de la chaleur mise en évidence à propos des travaux sur la dissociation (voir page 109). D'ailleurs, GUYE indique qu'il « serait naturellement bien hardi de prétendre que la notion *générale* d'équilibre mobile n'ait jamais été entrevue ou définie antérieurement à PRÉVOST » et pense que ce principe se retrouverait dans des philosophies plus anciennes ou des théories du XVIII^e siècle comme celles de Daniel BERNOULLI (1700–1782) ou Georges-Louis LESAGE (1724–1803) portant sur la nature corpusculaire de la matière³².

C'est pourquoi il ne faut pas voir la publication de CLAUSIUS de 1857, « Sur la nature du mouvement auquel nous donnons le nom de chaleur »³³, la source principale de toutes les idées sur l'interprétation cinétique de l'équilibre chimique. Appartenant à la catégorie des *idées générales* décrites en page 110, celle de *l'équilibre mobile* a pour originalité d'envisager deux phénomènes ayant lieu simultanément à des vitesses égales lorsque l'équilibre est atteint. Elle se concrétise par de nombreux travaux issus de la théorie cinétique de la matière mais n'en est pas une conséquence. Le « pêle-mêle » de GAY-LUSSAC et les raisonnements de WILLIAMSON révèlent aussi, dans la première moitié du XIX^e siècle la présence d'une idée générale d'agitation au niveau microscopique donnant l'impression d'un équilibre à l'échelle de l'expérimenta-

28. *Ibid.*, p. 474.

29. *Ibid.*, p. 471.

30. *Ibid.*, p. 474.

31. *Ibid.*, p. 476-479.

32. [*ibid.*, p. 479]. Pour des informations historiques sur ce sujet, voir : [BARBEROUSSE 2002, p. 32-35].

33. Titre allemand : « Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen ». Pour des analyses détaillées et les références complètes de cette publication : [ANTZOULATOS 2016, p. 426-429], [BARBEROUSSE 2002, p. 31-42].

teur³⁴. De même, l'approche cinétique de la matière ne s'oppose pas frontalement à celle de la dissociation puisqu'elle considère comme pertinente l'analogie entre vaporisation et dissociation. Cette analyse aide à comprendre quelques paradoxes trouvés dans des écrits historiques par des chimistes d'une génération ultérieure à celle de DEVILLE. Par exemple, Georges URBAIN écrit dans un article historique sur les « Transformations successives de la notion d'affinité » que DEVILLE était « atomiste, bien qu'il eût combattu la théorie atomique de WURTZ » et avait adopté des conceptions « cinétiques » en raisonnant en termes de « chocs de molécules »³⁵. Ces jugements en apparence à contre-courant d'autres conclusions d'histoire de la chimie présentant DEVILLE comme un opposant à toute forme d'atomisme permet de comprendre la différence entre l'atomiste en tant que réforme des poids atomique et celui correspondant à une conception particulière de la matière. Dans le domaine de la mécanique chimique une opposition entre deux cadres conceptuels est effectivement en train de se mettre en place mais elle est différente des débats sur l'atomisme. Le premier de ces cadres est celui de *l'état dissocié* et le second, celui de *l'équilibre mobile*. Cette dernière dénomination utilisée par GUYE en 1912 se rencontre parfois dans les publications de la deuxième moitié du XIX^e siècle, je vais en donner quelques exemples mais est aussi appelée « théorie de l'action inverse », notamment par le chimiste français Georges LEMOINE (voir la page 333). Dans celle-ci, l'équilibre est une opposition de réactions à vitesses égales, mais non décrite à l'échelle microscopique. Je vais donc conserver le terme « théorie de l'action inverse » par la suite pour désigner le concept d'équilibre comme opposition de vitesses. En plus des travaux de chimie organique de voie sèche des années 1860, cette transition est observable dans la mécanique chimique de Georges FRIEDEL ou Georges LEMOINE des années 1870 qui feront l'objet des prochaines sections. Les norvégiens GULDBERG et WAAGE vont également faire évoluer les résultats de leurs travaux de formalisation des équilibres entre sels dans cette direction durant les années 1870³⁶.

IX.1.2 Succès de la théorie de l'action inverse et non pas début de l'histoire de la cinétique chimique

Avant d'examiner les travaux de FRIEDEL et LEMOINE, je vais montrer qu'il est contestable de parler à ce stade historique de l'apparition de disciplines chimiques distinctes. La rivalité qui se dessine est le prolongement de cadres conceptuels différents que j'ai situés en première partie dans des collectifs minéro-métallurgiques et pharmaco-chimiques. L'histoire des travaux de PFAUNDLER, GULDBERG, WAAGE, HARCOURT et ESSON ne doit pas être comprise selon moi comme le début de la *cinétique chimique*, discipline actuelle traitant des vitesses et mécanismes de réactions, mais plutôt comme une représentation de l'équilibre chimique alternative à celle de la dissociation. La séparation disciplinaire ne se fera que plus tard. Dans un premier temps, le concept de vitesse de réaction sert essentiellement à comprendre le phénomène d'équilibre. Si l'historiographie présente parfois ce type de récit disciplinaire, c'est que plusieurs sources secondaires ont été écrites par des scientifiques qui, à un moment de leur carrière, font œuvre d'historien pour comprendre l'origine de leur domaine d'étude. Le matériau historique produit

34. Voir les pages 217 et 226.

35. URBAIN 1916, p. 71.

36. De nouveaux résultats sont publiés par GULDBERG et WAAGE en 1879 [LUND 1965, p. 550]. Ils sont expliqués en détail par Georges LEMOINE dans l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY éditée à partir de 1882 (voir la page 333) [LEMOINE 1882, p. sqq. 301]. LEMOINE est le principal défenseur en France de la « théorie de l'action inverse », nous allons le voir.

se présente alors comme une explicitation de textes anciens difficiles à saisir pour le non spécialiste et éclairés par le savoir d'un savant actuel. Mais l'exercice présente le risque de confondre histoire et élaboration d'un récit fondateur nécessaire à toute discipline³⁷.

L'un de ces chimistes, Keith J. LAIDLER, auteur en 1985 de l'article historique « Chemical Kinetics and the Origin of Physical Chemistry »³⁸, est un cinéticien anglais ayant mené sa carrière universitaire en Amérique puis au Canada³⁹. Son article retrace le fil des études historiques ayant conduit à la cinétique chimique en considérant que les travaux de WILHELMY de 1850 correspondent à la « naissance de la cinétique chimique »⁴⁰ après quelques interrogations ponctuelles avant le milieu du XIX^e siècle sur la prise en compte du temps⁴¹. Un autre article du chimiste Otto BENFEY en 1963, « Concepts of Times in Chemistry », considère plutôt que les travaux précurseurs à la cinétique chimique sont ceux de WILLIAMSON, LAURENT et KEKULÉ concernant des questions de chimie organique et affirme qu'il ne faut pas seulement considérer les premières mesures de vitesses de réaction comme celles de WILHELMY ou GULDBERG et WAAGE pour comprendre l'émergence de la « cinétique chimique », les questions de mécanismes venant de chimie organique, étant selon lui tout aussi fondamentales⁴². Or, O.T. BENFEY est un chimiste d'origine allemande ayant exercé dans le domaine des mécanismes et de la chimie physique organique et qui s'est également intéressé à l'histoire et la philosophie des sciences⁴³. Du point de vue d'un organicien, c'est donc le concept de mécanisme qui semble importer. Lorsque les praticiens d'une ou de plusieurs disciplines recherchent les « précurseurs » de celles-ci, il arrive donc qu'il ne tombent pas d'accord. La revue *Journal of Chemical Education* avait ainsi été le lieu d'un débat entre 1956 et 1965 entre Edward-Armand GUGGENHEIM (1901–1970), thermodynamicien et chimiste anglais⁴⁴, et E. W. LUND, de l'Université d'Oslo, sur la véritable place des travaux de GULDBERG et WAAGE dans l'origine des théories sur les équilibres chimiques et la cinétique chimique. GUGGENHEIM considérait qu'ils n'avaient apporté de contribution significative ni à une loi quantitative sur les équilibres chimiques, ni à la cinétique chimique, ce que LUND, à l'occasion du centième anniversaire de la première publication de GULDBERG et WAAGE, cherchait à nuancer en montrant la progressivité de leurs réflexions⁴⁵. GUGGENHEIM considérait également que GULDBERG et WAAGE n'avaient entrevu qu'une partie du problème, à savoir le fait qu'un état d'équilibre peut être atteint depuis plusieurs points de départ, mais que la portée de leurs travaux était limitée par l'absence de manipulations avec des gaz⁴⁶. En fin de compte, du point de vue d'un praticien actuel d'une spécialité disciplinaire, les travaux fondateurs seront sélectionnés en fonction de ce qui pré-

37. Voir les critères de l'identité disciplinaire de M. J. NYE en page 14.

38. LAIDLER 1985a, p. 45.

39. [En ligne : *Keith James Laidler, A pioneer in the field of chemical kinetics and activated-complex theory* p. d., consulté en novembre 2016].

40. LAIDLER 1985a, p. 45.

41. Par exemple, celles du chimiste allemand Carl Friedrich WENZEL (1740–1793), embauché dans une fabrique de porcelaine, qui caractérise les affinités en 1877 par des vitesses de dissolution [*ibid.*, p. 44-45]. Voir aussi à ce sujet : [GOUPIL 1986, p. 236-249], [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 93]. LAIDLER cite également un travail de THENARD de 1818, « Observations sur l'influence de l'eau dans la formation des acides oxygénés », qui concerne l'eau oxygénée [LAIDLER 1985a, p. 44], mais il est bien difficile d'y retrouver la notion de vitesse telle qu'on l'entend actuellement.

42. BENFEY 1963, p. 575.

43. [En ligne : *O. Theodore Benfey* p. d., consulté en novembre 2016].

44. [En ligne : *Edward Armand Guggenheim, 1901-1970* p. d., consulté en novembre 2016].

45. Voir les articles : [GUGGENHEIM 1956] et [LUND 1965].

46. GUGGENHEIM 1956, p. 545.

existe dans l'historiographie ou alors de ce qui se transmet déjà dans la discipline au titre d'un récit légendaire originel.

Le nom même de la spécialité disciplinaire « **cinétique chimique*** » est trompeur dans la mesure où il donne l'impression qu'elle est surtout une conséquence du développement mathématique du concept de *vitesse de réaction chimique* d'une part, et de la théorie cinétique de la matière d'autre part, avec l'article fondateur de PFAUNDLER. Mais j'ai montré en quoi, il faut prendre de la distance avec cette origine (voir la page 306). Le choix de ce nom de discipline, que l'on commence à trouver à la fin du XIX^e siècle⁴⁷, pose alors question. Pourquoi pas *cinématique*, comme en mécanique ? Il est certainement avant tout une forme d'hommage rendu à l'approche physique statistique car c'est elle qui a permis d'imposer l'idée d'équilibre mobile en chimie. Mais d'un point de vue épistémologique, l'histoire d'une discipline et de son nom ne me semble pas être le problème premier à élucider. L'historienne et épistémologue Mary Jo NYE montre dans son ouvrage sur la marche vers une chimie théorique, *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry* que plusieurs voies conduisent à la chimie physique des réactions et qu'au début de la deuxième moitié du XIX^e siècle, des manques se font sentir en chimie organique pour expliquer complètement les réactions, d'où la volonté dans ce domaine de développer une *mécanique chimique* qui jouera effectivement un rôle important dans les théories portant sur les mécanismes réactionnels⁴⁸. En effet, ces questions vont s'accroître avec la mise en évidence au cours de la deuxième moitié du XIX^e siècle de corps organiques répondant à plusieurs formules structurales se modifiant en permanence. Dans ce cadre, le chimiste Arthur MICHAEL reprend l'idée de KEKULÉ d'une *molécule de transition* pour expliquer les mécanismes⁴⁹. S'il est vrai que l'article de 1850 de WILHELMY est surprenant par son contenu mathématique et a effectivement tous les airs d'un manifeste pour une approche nouvelle de la prise en compte du temps en chimie et si l'on comprend qu'un cinéticien y voie la première écriture d'une *cinétique du premier ordre*, il faudrait se demander si cette trace écrite représente l'idée originale et l'œuvre d'un seul homme ou bien le reflet laissé à la postérité d'une approche collective. J'ai montré qu'il fallait replacer l'étude de l'inversion du sucre de WILHELMY dans un ensemble plus vaste d'études sur l'extraction des sucres existant depuis les années 1810, avec notamment des réflexions de BIOT sur la marche d'une réaction (voir la page 234). De plus, la dérivée mathématique en fonction du temps de la quantité de sucre transformée n'est pas appelée *vitesse* par WILHELMY, si bien que la conclusion que cet article serait celui de la première formalisation du concept de vitesse est critiquable. En 1850, il n'existe pas de discipline traitant des vitesses des réactions. La *cinétique chimique* ne se structurera que plus tard en discipline après de longues controverses et reformulations de principes et méthodes d'études englobant un groupe de concepts pas encore bien définis au milieu du XIX^e siècle : la vitesse, le mécanisme, l'ordre, l'énergie d'activation, l'étape élémentaire ou la réaction en chaîne par exemple. L'histoire des appareils et de la manière dont la *technicité* est mobilisée pour élaborer les cadres conceptuels entourant les faits expérimentaux, permet, en complément des sources archivistiques, de comprendre de quels collectifs sont issues ces connaissances. La question des disciplines peut ensuite être examinée comme conséquence à long terme de la progression des idées développées dans ces collectifs.

47. Voir par exemple le traité de NERNST : [NERNST 1893 (ed. et trad. 1912), p. 125].

48. Voir les réflexions des chimistes britanniques HOFMANN et James MUSPRATT (1793–1886) à propos de l'*aniline** discutées dans [NYE 1993a, p. 112].

49. *Ibid.*, p. 113.

IX.2 La réinterprétation des faits de dissociation par l'« action inverse »

Le succès de l'équilibre mobile et de la redéfinition du concept d'équilibre comme opposition de réactions de vitesses égales provoque un regain d'intérêt en France pour des études de voie sèche envisagées sous un autre angle que celui de la dissociation. Les deux principaux utilisateurs identifiés en sont Charles FRIEDEL et Georges LEMOINE dont je vais maintenant analyser quelques travaux pour comprendre comment la mécanique chimique se polarise progressivement à partir des années 1870 en deux approches rivales à l'échelle internationale, avec en France un intérêt particulier pour la voie sèche. Dans ces travaux, l'approche statistique et microscopique n'est pas toujours privilégiée.

IX.2.1 Les combinaisons entre oxyde de méthyle et acide chlorhydrique de FRIEDEL (1875)

IX.2.1.1 Le parcours de FRIEDEL entre chimie organique et minéralogie

Charles FRIEDEL, originaire de Strasbourg, comme WURTZ au laboratoire duquel il s'est formé, est le petit-fils de Georges DUVERNOY (1777–1855), professeur d'histoire naturelle à la Faculté des sciences de Strasbourg. Après avoir rejoint ses grand-parents à Paris au début des années 1850⁵⁰, il renonce à se présenter à l'ENS*, refusant de prêter serment à l'Empereur en tant que fonctionnaire, et entre à la Faculté des sciences⁵¹. Il se forme alors chez différents professeurs : DE SÉNARMONT à l'EMP*, Armand DUFRÉNOY (1792–1857), titulaire de la chaire de minéralogie au Muséum et « X-mine », et enfin WURTZ, au laboratoire duquel il entre en 1854 en tant « qu'élève payant ». DUFRÉNOY, alors directeur de l'EMP*⁵², lui offre de devenir préparateur à l'EMP* puis conservateur des collections de minéralogie en 1856 après qu'il a obtenu une licence de physique en 1855. Il continue parallèlement de fréquenter le laboratoire de WURTZ en y menant des travaux sur l'acide lactique, « les acétones » et les dérivés du silicium⁵³. Ses thèses de doctorat *Recherches sur les acétones et les aldéhydes* et *Sur la pyroélectricité dans les cristaux conducteurs de l'électricité* sont soutenues en 1869. L'histoire a retenu ses travaux avec James Mason CRAFTS à partir de 1871, collaborateur régulier du laboratoire de WURTZ également, sur des réactions de substitution en chimie organique en présence de chlorure d'aluminium⁵⁴. Il est chargé de conférences de minéralogie à l'ENS* en novembre 1871, nommé maître de conférences en 1872 en remplacement d'Alfred DES CLOIZEAUX (1817–1897) et obtient la chaire de minéralogie à la Sorbonne en 1876 en remplacement de Gabriel

50. Son grand-père G. DUVERNOY est alors professeur d'anatomie comparée au Muséum [FAUQUE 2008b, p. 199].

51. Il obtient la licence ès sciences mathématiques en 1854 et la licence ès sciences physiques en 1855 [ibid., p. 199].

52. HANRIOT 1900, p. iv.

53. [ibid., p. v] et [FAUQUE 2008b, p. 199-201].

54. Voir [ibid., p. 201]. Les étapes de cette recherche sont décrites dans : [HANRIOT 1900, p. sqq. xxvi]. CRAFTS est au laboratoire de WURTZ entre 1862 et 1866 puis 1874 et 1884. Remarquons également par analogie avec la situation de la famille PELOUZE (voir la page 180), que FRIEDEL se marie en 1856 à Mulhouse avec Émilie KÆCHLIN, issue d'une famille d'industriels, puissants de cette région. [ibid., p. v]. Elle décèdera en 1871, pendant la guerre, et il épousera en 1873 Louise COMBES, fille du directeur de l'EMP*. Les mariages entre chimistes universitaires et filles d'industriels sont fréquents au XIX^e siècle en France.

DELAFOSSÉ (1796–1878). En 1884, il demande la permutation de sa chaire avec celle de chimie organique de WURTZ, décédé. Le parcours de FRIEDEL est donc particulier par son double positionnement entre minéralogie, en particulier la cristallographie, et chimie organique. Les intitulés de ses deux thèses montrent aussi ce double positionnement. Il est également membre de la SCP* dès 1858, la préside en 1870, 1871 (en partie), 1880 et 1888. Il est attaché aux liens avec l'industrie et membre de l'AFAS*, comme WURTZ⁵⁵.

IX.2.1.2 D'une synthèse organique délicate à la découverte d'une combinaison chimique spéciale

Les études dont il est question ici se situent en 1875 et s'inscrivent en chimie structurale. En revanche, il n'est pas sûr qu'elles aient été menées au laboratoire de WURTZ car N. PIGEARD ne mentionne l'appartenance de FRIEDEL au laboratoire que jusqu'en 1866⁵⁶. Mais les chimistes de cette époque utilisant plusieurs lieux de recherche, il pourrait avoir continué à y mener quelques travaux. Une autre hypothèse est qu'elles aient été menées à la Sorbonne, car Jacques CURIE (1855–1941), frère de Pierre CURIE (1859–1906), connu pour avoir été préparateur de FRIEDEL à la Faculté des sciences y participe⁵⁷.

Au départ de ces expériences de mécanique chimique, il s'agit pour FRIEDEL d'étudier « l'aldéhyde formique »⁵⁸ jusqu'alors obtenu par combustion lente d'alcool méthylique, mais dans un mauvais état de pureté. Une autre possibilité est de traiter l'alcool méthylique par le chlore mais la réaction est explosive. FRIEDEL utilise donc une autre voie consistant à faire réagir l'oxyde de méthyle et le chlore. Le corps obtenu est l'oxyde de méthyle monochloré⁵⁹ qui peut ensuite se décomposer au contact de l'eau en donnant de l'aldéhyde formique⁶⁰. Déjà étudiée par RÉGNAULT entre 1835 et 1840 alors qu'il entreprenait des travaux de chimie dans l'optique des questions de substitution, l'étape de chloration peut être très vive⁶¹. L'opération de mélange est donc délicate et consiste à amener le chlore par un tube effilé dans un tube plus large conduisant l'oxyde de méthyle. Pour la bonne marche de la réaction, les tubes doivent être exposés à la lumière, avec quelques précautions car le chlore risque de s'enflammer si la lumière est trop forte. Le point de départ de ces travaux est donc la synthèse d'un corps organique annoncée au cours d'une séance de la SCP*⁶². Ce procédé de voie sèche utilise le principe de *l'initiation par la lumière*, totalement absent des recherches minéro-métallurgiques mais source d'interrogation en chimie organique ou en chimie des sels (voir la page 232). Le mélange sortant est recueilli dans deux tubes en U réfrigérés qui permettent de condenser deux produits : l'oxyde de méthyle monochloré de température d'ébullition 60°C, c'est-à-dire le produit attendu, et un autre liquide de température d'ébullition bien plus basse (entre -3 et -1°C), sous-produit non prévu que FRIEDEL décide d'étudier. En effet, ce corps appartient, selon lui, à la catégorie des « combinaisons moléculaires d'acide chlorhydrique et d'oxyde de méthyle »⁶³

55. FAUQUE 2008b, p. 203.

56. [PIGEARD 2007, p. 368]. De plus FRIEDEL débute en 1871 son enseignement de minéralogie à l'ENS*.

57. [FRIEDEL 1875c, p. 250]. Pour des éléments sur Pierre et Jacques CURIE : [CURIE 1996, p. 27].

58. C'est-à-dire le méthanal : $\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}$.

59. De formule $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}-\text{CH}_3$.

60. HANRIOT 1900, p. xviii-xix.

61. [FRIEDEL 1875a, p. 386]. Travaux évoqués dans : [DUMAS 1881, xliij] et [LE CHATELIER 1911, annexe 3].

62. FRIEDEL 1875a.

63. [ibid., p. 386]. Lorsque l'oxyde de méthyle se combine au dichlore, il se forme de l'acide chlorhydrique qui

Je vais montrer que l'angle adopté pour cette étude rejoint la manière dont WURTZ rattache l'atomisme et la chimie structurale à la mécanique chimique⁶⁴ et montre par ailleurs un point de vue sur l'équilibre chimique correspondant à « l'équilibre mobile ».

IX.2.1.3 La dissociation comprise comme un équilibre

Les recherches font l'objet de deux mémoires dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*, intitulés « Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique »⁶⁵. Le premier situe les raisons de l'intérêt porté à cette molécule : KEKULÉ a dénommé « combinaison moléculaire » des combinaisons n'entrant pas dans « les lois généralement admises de l'atomicité »⁶⁶. Si l'on se réfère à la leçon de 1863 de WURTZ devant la SCP*, « Sur quelques points de philosophie chimique », une combinaison moléculaire correspondrait à un autre type d'association que le lien inter-atomique à l'œuvre dans des « vraies molécules »⁶⁷, que FRIEDEL nomme dans ses publications, « combinaisons atomiques »⁶⁸. Cette idée est pour FRIEDEL en 1875 toujours objet d'interrogations puisqu'il indique au début de son mémoire qu'« une théorie générale de la combinaison chimique doit rendre compte de l'existence des combinaisons moléculaires, en même temps que des combinaisons atomiques »⁶⁹. Il explique justement qu'un critère retenu jusqu'alors pour distinguer ces deux types de combinaisons est « leur instabilité mise en évidence particulièrement par leur non existence à l'état de vapeur »⁷⁰. Mais selon lui, la frontière entre les deux n'est pas si nette et tout un travail théorique permettant d'interpréter les deux types de combinaison par une explication commune reste à faire. L'objectif principal est alors de montrer que cette combinaison n'est pas totalement dissociée à l'état de vapeur et également partiellement dissociée à l'état liquide⁷¹. Le terme de « dissociation » n'est pas employé au sens originel de DEVILLE ; comme dans les travaux du laboratoire de WURTZ des années 1860, FRIEDEL désigne par ce terme la séparation de la molécule en acide chlorhydrique et en oxyde de méthyle et non pas un état particulier entre corps composé et corps simples.

Le mémoire commence par une préparation du produit dans un état de grande pureté en faisant passer un mélange d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique parfaitement secs, dans un récipient refroidi⁷². Il se forme un liquide qui peut être distillé, à basse température (-3 à -1°C) mais néanmoins plus élevée que celle de l'oxyde de méthyle bouillant (-22°C), ce qui démontre qu'il s'agit d'une sorte de combinaison. Cependant, l'analyse du produit donne des compositions variables selon le moment de la distillation. FRIEDEL attribue ce résultat à « l'état de dissociation dans lequel se trouve le composé, même à l'état liquide »⁷³. Trois séries d'expé-

à son tour peut réagir avec l'oxyde de méthyle, d'où l'apparition de ce sous-produit détecté par FRIEDEL.

64. Ce lien est également suggéré dans la notice biographique sur FRIEDEL : [HANRIOT 1900, p. xix].

65. [FRIEDEL 1875b] et [FRIEDEL 1875c].

66. FRIEDEL 1875b, p. 160-161.

67. WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 78.

68. J'ai expliqué cette idée en page 208 à propos des anomalies de la densité de la vapeur du chlorhydrate d'ammoniac.

69. FRIEDEL 1875b, p. 161.

70. *Ibid.*, p. 161.

71. *Ibid.*, p. 164.

72. La pureté est meilleure avec ce procédé que lorsque la molécule est obtenue comme sous-produit de la préparation de l'oxyde de méthyle monochloré [*ibid.*, p. 161].

73. [*ibid.*, p. 164]. Le produit pourrait alors, selon lui, être assimilé à un mélange de la molécule $6(C^2H^6O)5HCl$ et $C^2H^6O.HCl$.

riences sont ensuite exploitées pour montrer que la vapeur n'est pas entièrement dissociée. Dans la première le produit est mis dans un tube gradué renversé sur une cuve à mercure et contenant de la potasse bien sèche susceptible de réagir avec l'acide chlorhydrique libre⁷⁴. FRIEDEL montre que la quantité d'acide chlorhydrique piégé par la potasse est inférieure à la quantité totale qui pourrait être libérée. Par conséquent, pour lui, il reste une partie de la combinaison dans la vapeur⁷⁵. Une deuxième série d'expériences consiste à mesurer les densités de vapeur dans un tube d'HOFMANN * légèrement modifié. Leur interprétation figure dans le deuxième mémoire⁷⁶. Je vais analyser plus en détail la troisième série d'expériences qui est la plus significative par rapport à la question de la mécanique chimique. Il s'agit de mélanger les deux gaz dans un récipient clos sur une cuve à mercure et de lire la contraction de volume. Ce principe rappelle l'eudiométrie, comme le fait BERTHELOT lorsqu'il utilise la cloche à gaz (voir la page 194). FRIEDEL qualifie cette combinaison de « réaction limitée par son inverse, en considérant ces corps comme dans un état d'équilibre mobile résultant de décompositions et de combinaisons en nombre égal, qui se balancent ». La fin du mémoire conclut sur la question de l'atmicité et formule une hypothèse destinée à unifier les causes expliquant les combinaisons atomiques et moléculaires. Pour lui, « l'atmicité varie [...] avec la température et avec la nature des corps réagissant l'un sur l'autre »⁷⁷. Il existerait des « atomicités du second ordre » expliquant la formation de combinaisons moins stables, même à température relativement basse⁷⁸.

Cette étude montre comment, dans le prolongement de l'approche de WURTZ la question des structures moléculaires conduit les chimistes atomistes à manier le terme de dissociation autrement qu'en minéro-métallurgie, selon la définition de DEVILLE, et à la considérer comme un équilibre dans lequel sont produites deux molécules plus petites. Examinons maintenant plus en détail comment FRIEDEL manie l'équilibre mobile.

IX.2.1.4 L'équilibre mobile chez FRIEDEL en 1875

Dans ces travaux, l'équilibre prend nettement la définition d'une opposition de vitesses et non plus une opposition de forces. Du côté expérimental, les volumes de gaz ne sont pas toujours choisis égaux. Dans certaines expériences, l'acide chlorhydrique est en excès et dans d'autres, en défaut. La contraction de volume relevée expérimentalement mesure ensuite la quantité des deux gaz qui se sont associés. Elle est exprimée soit en pourcentage du double du volume du gaz en défaut (courbe supérieure) soit en pourcentage du volume total (courbe inférieure) (voir la figure IX.1). Les résultats sont représentés par deux courbes comportant le même point anguleux (voir la figure IX.1)⁷⁹. FRIEDEL exprime donc, comme dans les travaux des pharmacochimistes étudiés en première partie, un taux d'*avancement* de la réaction, c'est-à-dire, une quantité ayant réagi par rapport aux quantités initiales, soit du réactif limitant, soit de l'en-

74. Il s'agit donc d'une technique analogue aux *cloches courbes* de BERTHELOT (voir la page 194).

75. FRIEDEL 1875b, p. 164.

76. Le détail n'est pas indispensable à mon propos principal. FRIEDEL adopte un système de représentation à l'aide de courbes donnant soit la densité à pression constante en fonction de la température ou alors la densité à température constante en fonction de la pression [FRIEDEL 1875c, p. 241-244]. La courbe en fonction de la température permet de conclure que la combinaison n'est toujours pas complète quand la vapeur commence à se liquéfier [ibid., p. 242-243].

77. Pour ces deux citations : [ibid., p. 248-249].

78. Dans le cas présent, l'oxygène a, selon lui, acquis deux atomicités secondaires supplémentaires [ibid., p. 250].

79. Par ailleurs l'excès d'un des gaz est exprimé par rapport au volume total [ibid., p. 245-248].

semble⁸⁰. Ce n'est donc pas le même paramètre que la *tension de dissociation* qui exprime une fraction de produit dissocié dans un mélange *final*. La détection de cette différence portant sur le paramètre à observer par rapport à la minéro-métallurgie de haute température est très importante pour comprendre que deux conceptions de l'observation du déroulement d'une réaction chimique se distinguent. Dans le cas de la dissociation, il s'agit de définir un état et dans celui de FRIEDEL, de donner l'avancement d'une réaction en fonction des conditions de départ.

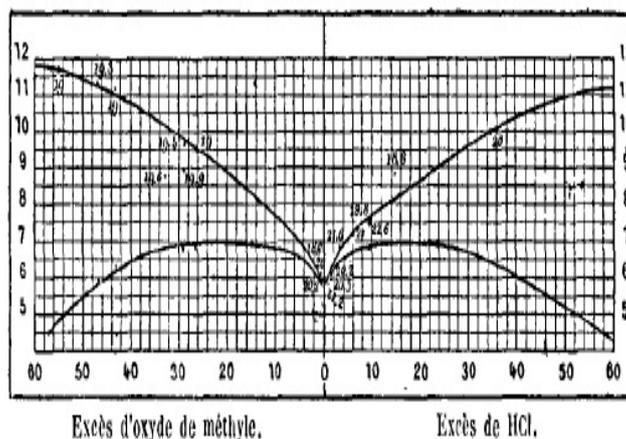


FIGURE IX.1 – Exemple de représentation graphique d'un taux de contraction d'un mélange gazeux lors d'une combinaison partielle [FRIEDEL 1875c]

Sa conclusion est que le minimum de contraction, traduisant également un minimum de quantités combinées, se produit quand les volumes des deux gaz sont égaux. L'excès initial d'un des deux gaz augmente donc la fraction combinée. Pour FRIEDEL, l'interprétation valable de l'équilibre est celle d'un « état d'équilibre mobile résultant de décompositions et de combinaisons en nombre égal, qui se balancent »⁸¹. Ainsi, l'excès d'un des deux gaz favorise la combinaison chimique. À aucun moment il n'est fait en revanche allusion à la dissociation telle que l'entend DEVILLE, c'est-à-dire un état dissocié pris en fonction de paramètres physiques. Le concept central pour FRIEDEL est « l'équilibre mobile ». L'approche de l'équilibre est donc d'une part la même que celle des pharmaco-chimistes, celle d'un équilibre entre deux réactions, et d'autre part évolué vers l'idée d'une opposition entre vitesses, comme je l'ai analysé précédemment. Je n'ai pas trouvé d'autres travaux français de cette ampleur en chimie organique de voie sèche à la même époque mais ces recherches de FRIEDEL représentent nettement une sorte d'aboutissement de l'approche pharmaco-chimique étudié au chapitre V.

IX.2.2 La remise en cause de la « théorie de la dissociation » par les expériences du polytechnicien Georges LEMOINE (1872-1877)

IX.2.2.1 Georges LEMOINE entre École des Ponts-et-Chaussées et chimie

Les appareils et les expériences de Georges LEMOINE, avec en particulier la publication d'une étude de la *dissociation de l'acide iodhydrique* en 1877, illustrent encore plus la mise en place d'une rivalité radicale entre les deux approches de mécanique chimique en France, soit la

80. Voir en particulier les travaux de BERTHELOT sur les carbures pyrogénés en page 172.

81. *Ibid.*, p. 248.

dissociation, soit l'action inverse. LEMOINE y apporte en plus une dimension théorique consistant en une recherche de formalisme mathématique prolongeant ceux de BERTHELOT, GULDBERG et WAAGE⁸². Il est donc un des savants français important pour l'histoire de la mécanique chimique et de la chimie-physique. Un autre élément montre à quel point la dissociation selon DEVILLE a été un point de départ stimulant l'ensemble des travaux de mécanique chimique en voie sèche : LEMOINE s'appuie sur les faits de dissociation en cherchant à les interpréter par la *théorie de l'action inverse*. Contrairement à PFAUNDLER, il ne privilégie cependant pas une approche microscopique statistique mais développe seulement l'idée de l'opposition de vitesses. Rappelons à ce propos que les quelques sources historiques sur LEMOINE le classent dans la catégorie des « atomistes du bout des lèvres » et indiquent que son enseignement à l'École Polytechnique à la fin des années 1890 n'attribue aux formules de structures moléculaires qu'un rôle de représentation⁸³. Chez LEMOINE, *l'équilibre mobile* correspond à un *équilibre en tant que réaction limitée par son inverse* et se passe volontiers de l'interprétation microscopique statistique. Par ailleurs LEMOINE n'est déconnecté ni des collectifs pharmaco-chimiques précédemment analysés, je le montrerai à la fin de cette section, ni du monde manufacturier, comme le plus grand nombre des chimistes étudiés jusqu'à maintenant. Ce savant au profil singulier va alors se hisser au rang des premiers théoriciens français de la mécanique chimique.

Originaire de Tonnerre dans l'Yonne, il est élève à l'École Polytechnique de 1858 à 1860 puis intègre l'École des Ponts-et-Chaussées (EPC)*⁸⁴. Il mènera par la suite une carrière d'ingénieur des Ponts-et-Chaussées en parallèle d'une activité de chercheur et enseignant universitaire en chimie. Il a donc un double parcours à cheval entre la chimie universitaire et une activité technique, dont quelques étapes doivent être connues pour la suite. Tout juste diplômé, il commence des recherches de chimie au laboratoire d'Hervé MANGON (1821–1888) de l'EPC* puis est affecté à Rennes comme ingénieur⁸⁵. Ses premiers travaux sont conduits au laboratoire de FRÉMY à l'École Polytechnique puis poursuivis à Rennes dans celui de MALAGUTI suite à sa première affectation⁸⁶. Ils conduisent à une thèse présentée en juin 1865 à la Faculté des sciences de Paris, *Recherches sur l'action du phosphore rouge sur le soufre*. En 1866, il est nommé à Paris, au service hydrométrique, et deviendra un spécialiste des crues. Il est réquisitionné au titre d'ingénieur pour la défense de Paris pendant la guerre de 1870-1871. En 1881, il devient ingénieur en chef puis en 1901, inspecteur général⁸⁷. Du côté universitaire, il est nommé dès 1866 à l'École Polytechnique comme répétiteur auxiliaire de chimie, devient répétiteur adjoint en 1871 puis répétiteur titulaire en 1877. Fervent catholique, très engagé pour l'enseignement libre, il rejoint également l'Institut Catholique de Paris de 1875 à 1881, où il

82. Voir la première partie, chapitre V.

83. Voir : [CHARPENTIER-MORIZE et NEKOVAL-CHIKHAOUI 1994, p. 365] et [KOUNELIS 1994, p. 263].

84. Sur LEMOINE, voir les notices [HARDY 1923] et [COLSON 1922], un bilan des travaux en 1894, [LEMOINE 1894], et une analyse de sa position à l'École Polytechnique dans [KOUNELIS 1994].

85. MANGON et son laboratoire sont peu connus de l'historiographie non plus. C'est aussi un polytechnicien, ingénieur des Ponts-et-Chaussées. Il a notamment travaillé sur des questions agricoles et a eu une carrière politique comme député puis comme Ministre de l'agriculture. Il faut signaler qu'il est le gendre de Jean-Baptiste DUMAS [TISSANDIER 1888]. On trouve un *Cours de chimie appliquée à l'essai et à la préparation des matériaux employés dans les constructions et à l'analyse des produits agricoles* dans les archives numérisées des Ponts-et-Chaussées [Document d'archive en ligne : *Bibliothèque numérique, patrimoine des Ponts p. d.*, consulté en avril 2017].

86. Ces informations figurent dans sa thèse [LEMOINE 1865, p. 39]. Je pense que ses recherches ont été entamées avant la fin de sa formation à l'EPC* et qu'il les a terminées à sa prise de fonction à Rennes, certainement mis en contact avec MALAGUTI par ses anciens professeurs. Il indique en effet que MALAGUTI l'a accueilli pour ses dernières expériences.

87. HARDY 1923, p. 9.

installe un laboratoire initialement destiné aux travaux des élèves et y travaille également pour des recherches avec le préparateur DERVIN, recommandé par FRÉMY. Il y aurait principalement conduit une partie des travaux sur les équilibres de dissociation de l'acide iodhydrique dont je vais parler⁸⁸. En 1881, il est classé en première ligne à l'École Polytechnique pour remplacer CAHOURS mais le Ministre de la guerre s'oppose à cette nomination et c'est Édouard GRIMAUX (1835–1900) qui est nommé. Son engagement pour l'enseignement catholique, que le ministre de l'Instruction publique Paul BERT n'accepte pas, aurait joué dans cet échec⁸⁹. En 1884, il est nommé examinateur de sortie et il lui faudra attendre 1897 pour devenir professeur de chimie en remplacement d'Henri GAL (1839–1900)⁹⁰.

IX.2.2.2 D'une thèse sur le phosphore à l'équilibre chimique (1865-1872)

Une thèse sur les dérivés du phosphore déclenchant une réflexion de mécanique chimique

L'origine des travaux de mécanique chimique de LEMOINE remonte à sa thèse, liée à l'existence de deux formes de phosphore, le blanc (ou ordinaire) et le rouge. Le chimiste allemand Anton von SCHRËTTER (1802–1875) a montré en 1847 qu'il s'agit bel et bien de deux formes pour un même élément, phénomène appelé *allotropie**. Les chimistes se demandent alors si des combinaisons chimiques différentes selon la forme du phosphore qu'elles contiennent pourraient exister. LEMOINE présente ce problème comme une question de « philosophie de la science » cherchant si les « corps simples actuels ne seraient point encore les éléments vrais des corps »⁹¹. BERTHELOT a travaillé sur le sujet, à propos du soufre, ainsi que Charles SAINTE-CLAIRE DEVILLE. Le cas d'isomères entre composés comportant du soufre et du phosphore a été abordé quant à lui par BERZÉLIUS et SCHRËTTER⁹². La thèse de LEMOINE propose donc d'examiner des combinaisons entre soufre et phosphore blanc ou rouge et aboutit principalement à la découverte du sesquisulfure de phosphore⁹³. Sur le plan matériel, on note l'utilisation du système de mesure de densité à haute température de l'ENS* mis à disposition par DEVILLE, ce qui indique de nouveau à quel point le laboratoire de l'ENS est devenu une référence pour les techniques de hautes températures⁹⁴. DEVILLE fait par ailleurs partie du jury de thèse. LEMOINE établit également que les composés sulfurés ne sont pas les mêmes avec le phosphore blanc ou rouge. Par exemple, le sesquisulfure est obtenu directement à partir du phosphore rouge uniquement au dessus de 100°C parallèlement à deux autres composés sulfurés. Le phosphore blanc donne quant à lui d'autres composés⁹⁵. Le sujet des composés du phosphore est également lié à une question techno-scientifique concernant l'industrie des allumettes, prise en charge principalement par des pharmaco-chimistes. LEMOINE ne fait jamais référence dans sa thèse à ce sujet mais en revanche, il se réfère à SCHRËTTER, qui lui, en parle⁹⁶.

88. *Ibid.*, p. 11.

89. KOUNELIS 1994, p. 253.

90. GAL a travaillé au laboratoire de CAHOURS puis celui de GRIMAUX jusqu'en 1884, date à laquelle il a été nommé professeur [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 390].

91. [LEMOINE 1865, p. 3-4]. Depuis des travaux de BERZÉLIUS de 1844, la possibilité que l'allotropie de corps simples expliquerait l'isométrie entre corps composés, est posée [*ibid.*, p. 4]. Ces questions préparent la clarification entre élément et corps simple que formalisera MENDELEEV au début des années 1870.

92. *Ibid.*, p. 5.

93. Formule actuelle du sesquisulfure : P_4S_3 . LEMOINE le note Ph^2S^3 .

94. LEMOINE 1865, p. 22.

95. *Ibid.*, p. 30-31.

96. SCHRËTTER 1848, p. 423.

Dans la foulée de ces travaux de thèse, il décide de reprendre l'étude de la transformation du phosphore blanc en phosphore rouge au laboratoire de FRÉMY de l'École Polytechnique⁹⁷. SCHRËTTER avait établi entre 1845 et 1847 que la transformation allotropique du phosphore blanc en phosphore rouge se produit sous l'action de la lumière ou bien de la chaleur à une température de l'ordre de 240 à 250°C⁹⁸. La manipulation implique de travailler en voie sèche et à des températures plutôt élevées. De nouvelles observations par le chimiste allemand HITTORF en 1867 incitent LEMOINE à reprendre le sujet. Il en signale l'intérêt dès 1867 dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris*⁹⁹ puis publie un mémoire complet en 1871, « Études expérimentales sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore », dans les *Annales de chimie et de physique*¹⁰⁰.

En ligne de mire : les travaux de TROOST et HAUTEFEUILLE sur les « transformations isomériques et allotropiques » La relation de ces recherches aux travaux de dissociation est évidente car d'une part, les dispositifs de bains à haute température sont utilisés et d'autre part, les travaux de TROOST et HAUTEFEUILLE sur le cyanogène puis sur l'acide cyanique sont cités, avec d'autres cas de transformations « isomériques ». LEMOINE écrit ainsi : « la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire et la transformation inverse pouvant toutes s'effectuer à une même température, on est conduit à les comparer aux phénomènes de dissociation, si bien étudiés ces dernières années »¹⁰¹. Mais il s'agit pour lui de comparer et non pas d'adopter le même système explicatif car il se tourne vers une autre optique consistant à étudier la « vitesse de transformation » puis la « limite »¹⁰².

TROOST et HAUTEFEUILLE, après leurs travaux de 1868 sur les isomères cyanogène et paracyanogène (voir la page 277) ont continué sur ce sujet avec le cas de l'acide cyanique en 1868 puis plus tard du phosphore rouge et blanc. L'ensemble de ces travaux est récapitulé dans un mémoire des *Annales scientifique de l'ÉNS* de 1873, « Études sur les transformations isomériques et allotropiques »¹⁰³. Ils y incorporent les publications de 1868 sur le cyanogène et sur l'acide cyanique et présentent leurs études sur le phosphore. Pour comprendre les conclusions complexes de ces travaux, il faut examiner les expériences menées. Après avoir exposé le cas de la transformation limitée du solide « paracyanogène » en gaz « cyanogène », TROOST et HAUTEFEUILLE examinent celui de l'acide cyanique, qui est un gaz pouvant se transformer en acide cyanurique, solide soluble dans l'eau ou en un isomère insoluble, la cyamélide (ou acide cyanurique insoluble)¹⁰⁴. Quand on porte l'un de ces deux isomères solides à des températures comprises entre 150 et 350°C, il se forme de l'acide cyanique à une pression dépendant de la température. C'est un phénomène analogue à la formation du gaz cyanogène. En abaissant la

97. LEMOINE 1867, p. 74.

98. SCHRËTTER 1848.

99. LEMOINE 1867.

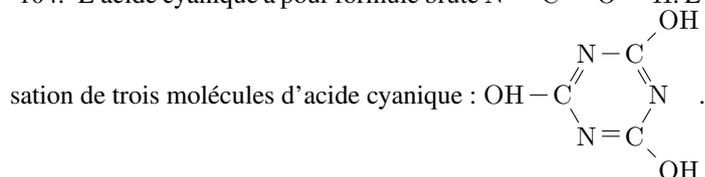
100. LEMOINE 1871.

101. *Ibid.*, p. 132.

102. *Ibid.*, p. 133.

103. TROOST et HAUTEFEUILLE 1873.

104. L'acide cyanique a pour formule brute $\text{N} \equiv \text{C} - \text{O} - \text{H}$. L'acide cyanurique soluble correspond à la conden-



température, du solide se reforme. Tant que l'on reste au dessus de 150°C, on obtient de l'acide cyanurique soluble tandis qu'en dessous de cette valeur, il y a formation de cyamélide (isomère insoluble)¹⁰⁵. À partir d'une expérience connue de WÖHLER, TROOST et HAUTEFEUILLE imaginent un dispositif consistant à produire une vapeur d'acide cyanique à 200°C, puis à la laisser se cristalliser en acide cyanurique soluble en observant alors que la pression prend une valeur plus basse. Il y a donc deux tensions à considérer et deux phénomènes : la tension de vaporisation et la « tension de transformation », plus basse¹⁰⁶. L'expérience de WÖHLER quant à elle montre que de l'acide cyanique rendu liquide à 0°C se transforme rapidement en cyamélide puis qu'un dépôt de ce même solide se fait sur le verre en partie supérieure du récipient tandis qu'un vide apparaît. C'est parce que la vapeur d'acide cyanique qui était en équilibre avec le liquide finit aussi par se transformer lentement en cyamélide.

Ce modèle permet de comprendre les expériences portant sur le phosphore. Le phosphore blanc liquide peut se transformer directement en phosphore rouge d'une part mais sa vapeur peut également donner un dépôt de phosphore rouge. Deux types d'expériences peuvent donc être envisagées. Soit on porte du phosphore blanc liquide à une température modérée de l'ordre de 280°C¹⁰⁷ et dans ce cas, on voit apparaître progressivement du phosphore rouge, ce qui, selon les deux auteurs est analogue à la formation de cyamélide à partir d'acide cyanique liquide à 0°C. Soit on porte du phosphore blanc à plus haute température et il se forme alors une vapeur de phosphore de pression assez élevée, qui ensuite redépose du phosphore rouge jusqu'à atteindre une pression plus basse¹⁰⁸. Il existe donc un phénomène de transformation entre les deux formes de phosphore correspondant à un équilibre dépendant de la température mais la description de ces expériences complexes montre qu'il faut tenir compte des états physiques pris par les corps pour décrire correctement l'ensemble des phénomènes. De plus, pour TROOST et HAUTEFEUILLE, la description des faits passe obligatoirement par l'utilisation de la tension de vapeur et celle de dissociation.

L'étude expérimentale sur l'allotropie du phosphore par LEMOINE (1871)

Des techniques empruntées au laboratoire de l'ENS LEMOINE reprend ce sujet d'étude et présente ses résultats dans le mémoire de 1871, « Études expérimentales sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore »¹⁰⁹. Il commence par questionner la tension de dissociation et l'analogie avec la tension de vaporisation. Contrairement à la critique de 1866 de SCHROEDER VAN DER KOLK (voir la page 166), il ne remet pas en cause le « sens général » de cette analogie et accepte que l'on puisse raisonner en terme de « changement d'état chimique » pour ce type de transformation, mais il pense que la différence d'ordre de grandeur entre les chaleurs de transformation indique deux phénomènes de nature différente qui génère notamment une plus grande lenteur de la transformation allotropique qu'une simple vaporisation. C'est pourquoi, pour lui, il faut étudier la « vitesse de transformation » en relation avec la « limite » atteinte¹¹⁰. LEMOINE veut donc faire rentrer la dissociation dans

105. [TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 261-263]. Un deuxième montage permet de faire arriver de l'acide cyanique sous forte pression et d'obtenir une cristallisation de l'acide cyanurique [ibid., p. 265].

106. Ibid., p. 266.

107. La température d'ébullition du phosphore blanc est estimée à cette époque à 290°C [LEMOINE 1871, p. 187].

108. TROOST et HAUTEFEUILLE 1873, p. 267-268.

109. LEMOINE 1871.

110. Ibid., p. 133.

un cadre explicatif plus général sans pour autant remettre complètement en cause le recours à la tension de dissociation. La technique utilisée consiste à sceller un ballon contenant soit le phosphore blanc soit le rouge, après avoir fait quelques opérations préalables de purification, à une température de l'ordre de 200°C grâce à un bain d'huile, à le placer dans le système de chauffage de TROOST DEVILLE dans un bain de soufre bouillant, à la température de 440°C, selon des durées différentes puis à refroidir brutalement le ballon. Le mélange de phosphore rouge et de phosphore blanc est analysé par plusieurs procédés¹¹¹. Apprises pendant sa thèse, ces techniques de chauffe lui sont donc devenues familières et resteront utilisées par la suite. Il se sert également d'une pompe à vide. Une autre étude postérieure à celle-ci (voir la page 323) révèle aussi l'utilisation d'une pompe de type « ALVERGNIAT ». Les standards matériels mis au point à l'ENS se sont donc répandus.

Recherche de la confirmation que la pression de phosphore est un facteur déterminant

La première série d'expériences montre que LEMOINE ne considère pas l'existence d'une tension limitant la réaction comme évidente. Le but est de contrôler cette affirmation en fixant une température (440°C) et d'examiner ce qui se passe si on place des quantités croissantes de phosphore rouge dans des volumes variables. Si c'est bien une pression qui limite la réaction, il devrait y avoir, pour un volume donné, réaction totale si la masse de phosphore rouge introduite est inférieure à une valeur limite correspondant à celle qui conduit par vaporisation totale dans ce volume à la tension de transformation. Si la masse est supérieure à cette limite, la réaction de transformation du phosphore rouge en blanc sera limitée par la tension et si l'on fait varier le volume, on obtiendra une masse de phosphore blanc proportionnelle au volume¹¹². LEMOINE examine donc tous ces facteurs, méthodiquement. Ces premières expériences lui permettent de mettre effectivement l'existence d'une limite de type *tension de transformation*. En revanche, si les masses sont petites, la réaction totale ne semble jamais atteinte, comme si le phénomène était d'une très grande lenteur¹¹³. Il rajoute donc ensuite l'étude de l'influence du temps, ce qui lui semble essentiel et n'est pas abordé aussi systématiquement dans les travaux de l'ENS¹¹⁴. En ramenant ainsi la valeur d'une pression à la masse de phosphore par unité de volume, il fait le lien entre les expériences de voie sèche de dissociation et la notion de *masse active* définie par GULDBERG et WAAGE en tant que concentration massique dans les réactions par voie humide.

Discussion sur la limite de réaction et la vitesse grâce à l'équilibre mobile L'importance attribuée au facteur temps conduit à un ensemble d'expériences nombreuses, très longues et parfois « laborieuses », en raison des risques de rupture des ballons, qui rappellent le programme de recherches de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES sur les *éthers* (voir la page 219)¹¹⁵. Pour LEMOINE, la grande lenteur préalablement observée quand la masse utilisée est petite met en évidence un effet de la masse sur la vitesse¹¹⁶. Un ensemble de courbes résume ensuite cette influence du temps (voir la figure IX.2) et montre la convergence vers une limite. Un « effet spécial » est également observé. Il consiste en l'existence d'un maximum sur les courbes d'évolution temporelle quand les quantités de phosphore rouge sont importantes. La conclusion

111. LEMOINE 1871, p. 134-145.

112. *Ibid.*, p. 145.

113. *Ibid.*, p. 148.

114. Sauf dans les travaux de DITTE sur l'acide sélénhydrique (voir la page 285).

115. LEMOINE 1871, p. 156-166.

116. *Ibid.*, p. 154.

Courbes représentant les quantités de phosphore ordinaire produites au bout de différents temps de chauffe par une quantité constante de phosphore rouge.

(Échelle : 2 millimètres pour 1 heure et pour 1 gramme.)

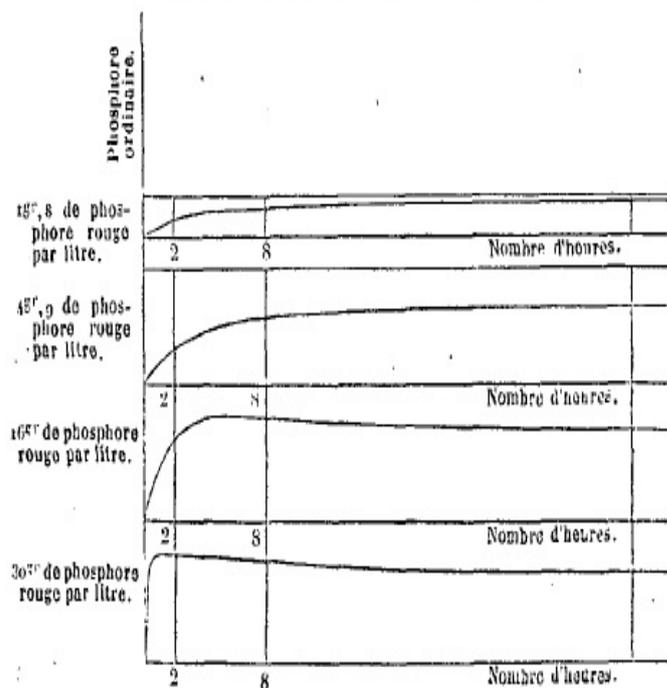


FIGURE IX.2 – Représentation graphique de l'évolution temporelle de la transformation du phosphore rouge [LEMOINE 1871, p. 160]

affirme que « l'ensemble des expériences manifeste clairement deux actions inverses : le changement du phosphore rouge en phosphore ordinaire, et le changement consécutif en phosphore rouge d'une portion du phosphore ordinaire formé »¹¹⁷. Pour lui, la première réaction prédomine dans une première phase, c'est pourquoi il peut exister un maximum quand la quantité de départ est importante. Cette citation montre également que LEMOINE raisonne à partir d'idées ressemblant à celles utilisés par BERTHELOT dans le cas des équilibres pyrogénés (voir la page 172), notamment le concept de mécanisme, avec le terme « changement consécutif ». Il rattache ensuite son interprétation à « l'équilibre mobile », qui dans le cas des équilibres liquide-vapeur implique « à chaque instant une certaine quantité de vapeur [qui] se condense, et à chaque instant aussi une nouvelle quantité de liquide [qui] se vaporise ». Si le phénomène est « beaucoup moins simple » pour la transformation du phosphore, en particulier en raison de l'extrême lenteur, « quelque chose d'analogue se produit » et « il se produit ainsi deux effets simultanés qui se superposent et dont nous mesurons la différence »¹¹⁸. Quant à « l'effet spécial », ou encore le maximum, il serait dû à l'action inverse prédominant au bout d'un certain temps, en raison d'un changement d'état de surface du phosphore rouge sur lequel vient se former du phosphore blanc ce qui transforme la poudre initiale en bloc compact¹¹⁹.

Cette conclusion, basée sur l'idée « d'équilibre mobile », explique que la suite du mémoire,

117. *Ibid.*, p. 160-161.

118. *Ibid.*, p. 161-162.

119. *Ibid.*, p. 162.

après deux conclusions intermédiaires un peu moins fondamentales pour mon sujet ¹²⁰, soit consacrée à une expérience dans laquelle le phosphore blanc est soustrait à la réaction inverse par absorption avec du cuivre puis à l'étude de cette réaction inverse à partir du phosphore blanc. En effet, la première correspond à la volonté de « séparer les deux actions inverses » ¹²¹ en empêchant la deuxième de se produire. Quant à la deuxième, elle permet de montrer qu'on arrive bien à la même limite si l'on part du phosphore blanc ¹²². Le chauffage de cette forme de phosphore à 440°C conduit à du phosphore rouge ¹²³ avec un résidu de phosphore blanc. Les courbes obtenues sont reproduite en figure IX.3. Cette fois la limite correspond à du « phosphore ordinaire persistant » qui selon LEMOINE est la même que celle obtenue à partir du phosphore rouge ¹²⁴.

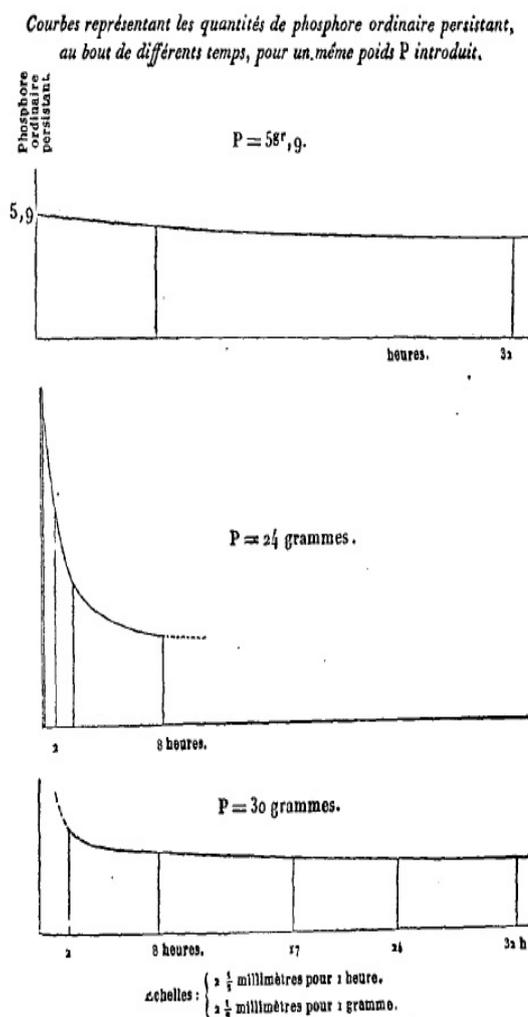


FIGURE IX.3 – Représentation graphique de l'évolution temporelle de la transformation du phosphore blanc [LEMOINE 1871, p. 195]

120. L'une concerne la présence d'un gaz inerte qui montre qu'il faut tenir compte de la pression partielle du phosphore [LEMOINE 1871, p. 166] et l'autre, une situation de distillation à l'occasion de laquelle les densités de vapeur sont mesurées [ibid., p. 170].

121. Ibid., p. 172.

122. Ibid., p. sqq. 184.

123. C'est ce qu'a montré SCHRETTTER [ibid., p. 184].

124. Ibid., p. 193-197.

Finalement, pour LEMOINE, « les deux états allotropiques du phosphore, dans leurs transformations réciproques, tendent toujours vers une même limite. Cette limite représente l'équilibre commun des deux phénomènes inverses. Elle paraît être d'environ 3,6 grammes par litre pour la température de 440°C »¹²⁵. On voit donc à quel point un même phénomène est interprété de deux façons totalement différentes par LEMOINE d'un côté et TROOST et HAUTEFEUILLE de l'autre. Pour ces derniers, le concept explicatif central est la « tension de transformation » qui prend une valeur fixe après que le phosphore rouge s'est évaporé. La diminution de la pression passant de la tension de vapeur à la tension de transformation dépose alors une quantité fixe, pour un volume donné, de phosphore blanc (voir la page 319). Ils n'interprètent pas l'existence du maximum de la même manière et y voient le passage par une tension de vaporisation propre au phosphore rouge préparé de manière spéciale¹²⁶. Chaque point de vue ne voit pas exactement la même chose à propos de ce maximum qui n'est donc pas en soit signifiant. Cette anomalie n'en est une que par rapport à ce que l'on s'attend à voir. LEMOINE quant à lui utilise l'interprétation de l'équilibre mobile et cherche à exprimer la limite par une concentration massique plutôt qu'une pression. Après quelques remarques sur des travaux de HITTORF de 1865 desquels il était parti, mais dont il conteste des conclusions¹²⁷, il synthétise ses expériences en insistant à nouveau sur l'importance du concept « d'équilibre mobile » entre les « deux transformations inverses »¹²⁸. Il insiste également sur le fait que les vitesses avec lesquelles on converge vers cette limite peuvent être différentes et chiffre un débit de transformation à environ 0,3 g par heure à partir de son expérience où le cuivre capte le phosphore blanc¹²⁹. Dans ce cadre conceptuel différent de celui de la dissociation, la notion de débit de production chimique est importante comme dans les travaux de BERTHELOT (voir la page 221). Ce mémoire sera suivi en 1872 d'un premier essai de structuration théorique ressemblant à celle de GULDBERG et WAAGE. J'y reviendrai après avoir décrit une deuxième étude expérimentale du même type sur l'acide iodhydrique conduite en 1877.

IX.2.2.3 Une autre interprétation que l'état dissocié pour les décompositions limitées. Le cas de l'acide iodhydrique (1877)

L'« action inverse » contre l'état dissocié Les travaux sur la dissociation de l'acide iodhydrique sont publiés en 1877 dans un mémoire des *Annales de chimie et de physique* très complet de cent huit pages, « Équilibre chimique entre l'hydrogène et l'iode gazeux »¹³⁰, suite à une série d'articles publiés depuis 1874¹³¹. D'entrée, LEMOINE critique plus franchement la dissociation en tant que système d'explication qu'en 1871, car il offrirait « encore une véritable lacune ». En effet, son principal défaut selon LEMOINE est de porter essentiellement sur des « systèmes non homogènes », par exemple un solide et un gaz, tandis qu'on « ne connaît point encore les lois de la dissociation des systèmes homogènes où un composé gazeux se dédouble

125. *Ibid.*, p. 197.

126. LEMOINE présente cette interprétation dans son article de l'*Encyclopédie* de FRÉMY en s'en démarquant [LEMOINE 1882, p. 81].

127. En particulier, il a mesuré des limites différentes selon les formes allotropiques de départ qu'il considère de plus comme étant au nombre de trois, ces deux aspects étant contestés par LEMOINE conteste [LEMOINE 1871, p. sqq. 198].

128. *Ibid.*, p. 203.

129. *Ibid.*, p. 207.

130. LEMOINE 1877.

131. LEMOINE les cite. Voir : [*ibid.*, p. 145].

en deux éléments gazeux sous l'influence seule de la chaleur ». Donc, il lui dénie la capacité à proposer une loi pour l'ensemble des réactions. À la manière des pharmaco-chimistes étudiés dans le chapitre V, il ne fait donc de la dissociation qu'un cas particulier de phénomènes plus généraux. Concernant le cas de dissociation chimique, la bonne explication à ses yeux est l'idée d'un « équilibre [tendant] à s'établir entre les deux actions inverses de la chaleur et de l'affinité dont l'une détruit et l'autre reforme le composé »¹³², c'est-à-dire l'approche à laquelle DEVILLE s'oppose frontalement à partir de 1864 en rejetant l'affinité. Viennent ensuite plusieurs questions : l'influence de la température, de la pression, de l'excès d'un élément, de la présence d'un corps poreux, de la lumière. L'objectif est d'étudier la limite et les durées nécessaires pour l'atteindre, comme dans les travaux sur l'allotropie du phosphore. Ces derniers sont d'ailleurs cités, ainsi que la réflexion théorique datant de 1872 que LEMOINE entend utiliser comme « guide »¹³³. Cependant l'aspect théorique ne sera pas développé dans ce mémoire mais plus tard¹³⁴. De même, bien que présentée comme fondamentale¹³⁵, la « vitesse de réaction » n'est pas quantifiée. Le terme est utilisé pour expliquer les phénomènes et compris au sens de plus ou moins grande durée de réaction chimique. BERTHELOT est cité comme ayant posé la bonne question à propos de l'étude des équilibres : seuls les systèmes homogènes permettent d'exclure les perturbations pour comprendre « les questions relatives à l'affinité chimique » car il y « contact parfait et incessant des particules »¹³⁶. Une liste de travaux ayant mis en évidence des réactions limitées en système homogène est ensuite donnée, avec en particulier ceux de DITTE de 1872 sur l'acide sélénhydrique et ceux de HAUTEFEUILLE de 1867 sur l'acide iodhydrique, ces derniers représentant la base de son étude¹³⁷. Outre cette importance accordée à la distinction entre systèmes homogène et hétérogène, il faut noter au début du résumé de ces travaux l'utilisation du terme *réaction simple*¹³⁸, non défini explicitement mais correspondant, si l'on suit l'argumentation de LEMOINE, à une sorte de réaction directe obtenue dans un milieu homogène. Un **déplacement double*** par exemple n'est pas pour lui une *réaction simple*. C'est pourquoi il décide de s'intéresser à une dissociation en milieu gazeux.

Programme d'expériences Dans ce mémoire, il s'agit de tester « l'action seule de la chaleur, soumettre un corps composé gazeux ou ses deux éléments gazeux à une température constante, et examiner comment la décomposition varie avec le temps, la pression et la température ». Le cas de l'iode et de l'hydrogène est commode en raison du domaine de température où se produit l'équilibre (250 à 440°C), du mode de combinaison « sans condensation », c'est-à-dire, sans variation de volume, ce qui simplifie les calculs, d'un faible effet thermique, qui ne perturbe donc pas la constance de la température, et enfin, des études antérieures d'HAUTEFEUILLE (voir la page 283) à propos desquelles LEMOINE s'empresse d'indiquer que les déterminations y sont incomplètes et que « l'auteur lui-même avait déclaré s'abstenir d'in-

132. LEMOINE 1877, p. 145.

133. *Ibid.*, p. 153.

134. Je n'ai trouvé ce développement que dans l'article de l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY éditée à partir de 1882 (voir la page 333).

135. LEMOINE 1877, p. 155.

136. *Ibid.*, p. 146.

137. Dans l'ensemble, les travaux cités recouvrent ceux que nous avons abordés jusqu'à présent avec en plus la production d'ozone à partir d'oxygène sous l'influence de l'étincelle par FRÉMY et E. BECQUEREL étudiée en 1852 [*ibid.*, p. 147-152].

138. *Ibid.*, p. 146.

interpréter »¹³⁹. Présentés ainsi en début d'étude, ses propos permettent à LEMOINE de présenter les expériences d'HAUTEFEUILLE comme un point de départ inachevé mais il faut se souvenir qu'en 1867, ce type de phénomène est nouveau et qu'HAUTEFEUILLE défriche un terrain dans lequel il donne progressivement une clarté en y introduisant le système d'explication des *états dissociés*¹⁴⁰.

La narration des expériences commence par la synthèse des résultats et se poursuit par le détail de toutes les expériences. Le résumé de la manière dont il les expose montre le cadre conceptuel dans lequel LEMOINE inscrit les faits, celui de l'équilibre mobile et de l'action inverse :

- À une même température, il considère que la décomposition de l'acide iodhydrique par la chaleur et la combinaison de l'iode et de l'hydrogène « se limitent nécessairement l'une l'autre ».
- Cette limite sera la même à une température donnée que l'on parte de l'acide ou du mélange des corps simples.
- La lenteur du phénomène montre qu'il faut non seulement s'occuper de la *limite* mais aussi de la *vitesse*, comme dans les phénomènes « d'éthérification » et ceux concernant le phosphore.
- Le résultat principal est que la vitesse dépend grandement de la température.
- La pression a aussi une influence sur la vitesse. Cette dernière augmente quand la pression augmente.
- La limite change avec la température, de manière nette, et semble aussi varier, mais plus modestement avec la pression.
- Quelques expériences consistent à modifier les proportions des corps simples, avec un excès de l'un. Cela montre un « phénomène d'action de masse ».
- La lumière décompose intégralement à froid l'acide iodhydrique.
- Les corps poreux augmentent la vitesse de réaction dans un sens ou dans l'autre.

Le tout représente un ensemble de sept séries d'expériences incluant une série de manipulations concernant l'action de l'oxygène sur l'acide iodhydrique, non mentionnée dans les conclusions qui précèdent. À propos de la chaîne de concepts utilisés pour formuler les observations, il faut insister sur le fait que la *vitesse* n'est pas quantifiée ni définie sous forme d'une dérivée par rapport au temps¹⁴¹. Le concept est seulement utilisé pour énoncer les observations. De plus, LEMOINE décrit parfois l'équilibre chimique par des expressions correspondant autant à un équilibre de forces qu'à un équilibre de vitesses, comme par exemple : les réactions « se limitent l'une l'autre ». L'idée d'une opposition de force est donc toujours sous-jacente, sert à construire des raisonnements et apparaît dans ce mémoire comme un vestige sur lequel s'est développé le concept d'équilibre mobile.

Le rôle des innovations techniques de voie sèche Lorsque l'on parcourt le descriptif détaillé des expériences¹⁴², on est frappé, comme dans les études sur le phosphore, par le recyclage, d'une part de techniques mises au point au laboratoire de l'ENS*, d'autre part de quelques

139. *Ibid.*, p. 152-153.

140. La publication d'HAUTEFEUILLE est entièrement reproduite par LEMOINE [*ibid.*, p. sqq. 182].

141. Cela va dans le sens de l'analyse que j'ai donnée en page 308 concluant à un lent rattachement du terme « vitesse » à des formules de dérivées mathématiques.

142. LEMOINE 1877, p. 157-165.

autres techniques utilisées par BERTHELOT. LEMOINE est donc bien formé à ces pratiques de voie sèche. La lecture du descriptif de ces expériences permet aussi de prendre conscience des très longues durées qu'elles ont nécessité. D'une part, parce que chacune débute et se termine par de longues manipulations de gaz dans lesquelles la maladresse n'est pas permise et d'autre part, parce que certains essais, comme dans le cas des étherifications de BERTHELOT et PÉAN peuvent prendre plusieurs jours, voire, plusieurs semaines. Il faut noter ici cette limite de l'approche de l'équilibre mobile : étudier systématiquement les équilibres sous l'angle de la durée nécessaire à l'établissement d'une limite est très coûteux en temps et en nombre de manipulations. LEMOINE bénéficie donc pour la réussite de ces travaux de main-d'œuvre. Pour la partie majoritaire conduite au laboratoire de l'École Polytechnique de FRÉMY, LEFEBVRE, présenté comme « élève du laboratoire », lui prête main forte¹⁴³. Une autre partie des expériences concernant l'effet de l'oxygène est effectuée quant à elle à « l'Université libre de Paris »¹⁴⁴ où LEMOINE exerce de 1875 à 1881 (voir la page 316). Ici aussi, un préparateur, DERVIN, l'aide.

Le principe des expériences repose sur une technique de type *vase clos*. L'acide iodhydrique seul, ou alors un mélange d'iode et d'hydrogène, sont chauffés dans un ballon de 250 à 500 cm³ à une température constante de 265, 350 ou 440°C. Le ballon est en « verre vert », matériau utilisé par BERTHELOT pour confectionner des vases clos résistant à la pression. Ce type de verre, auquel HAUTEFEUILLE ou DITTE ont également recours (voir la page 191), est présenté par LEMOINE comme un matériau venant des recherches de chimie organique et comme étant livré par M. BREWER¹⁴⁵. Les deux dernières températures sont obtenues avec les bains bouillants de mercure et de soufre mis au point au laboratoire de l'ENS (voir la page 73)¹⁴⁶ et la première, avec un bain d'huile¹⁴⁷. Le chauffage est exercé par le gaz, avec des systèmes de régulation, une expérience pouvant durer de une heure à un mois. Après remplissage, le ballon est scellé à la lampe. Au bout d'une durée déterminée, il est refroidi brutalement pour « saisir l'état chimique actuel du gaz ». Le ballon est alors ouvert sur une cuve contenant de l'eau salée dans laquelle se dissout l'acide iodhydrique. L'hydrogène restant est analysé à l'eudiomètre de RÉGNAULT¹⁴⁸. La procédure de remplissage fait aussi appel à des techniques déjà rencontrées à propos du laboratoire de l'ENS. Pour remplir les ballons d'acide iodhydrique, le gaz est préparé dans une cornue¹⁴⁹, puis transféré dans le ballon immergé dans un bain d'eau de température maîtrisée (voir la figure IX.4). L'acide déplace l'air du ballon et se retrouve donc à une pression initiale d'une atmosphère¹⁵⁰. Dans le cas plus fréquent d'un mélange initial d'iode et d'hydrogène, LEMOINE fait varier la pression du mélange en procédant ainsi : à partir du volume du ballon, une masse d'iode est calculée pour « correspondre, à équivalents égaux, à l'hydrogène [introduit] ». Une pompe ALVERGNIAT (correspondant vraisemblablement au modèle de la pompe de GEISSLER *) permet d'introduire l'hydrogène à des pressions de 120, 380 et 760 environ mil-

143. LEMOINE 1877, p. 253.

144. *Ibid.*, p. 242.

145. *Ibid.*, p. 157.

146. *Ibid.*, p. 161.

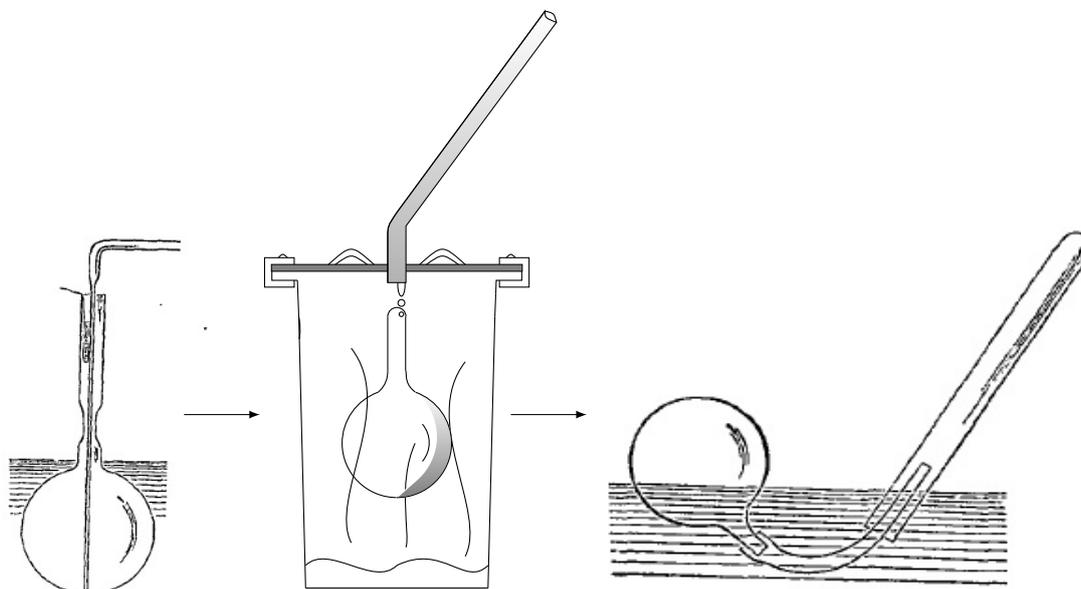
147. Les systèmes cités sont ceux de GIROUD, CAVALLIÉ-COLL et MOITESSIER. Voir l'annexe C pour un exemple de ces systèmes de régulation.

148. LEMOINE 1877, p. 158.

149. De l'iode est mis en contact avec du phosphore rouge et une dissolution concentrée d'acide iodhydrique [*ibid.*, p. 159].

150. LEMOINE peut en déduire la pression qui sera atteinte à 350°C, 2,28 atmosphères, puis 440°C, 2,61 atmosphères [*ibid.*, p. 159].

limètres de mercure¹⁵¹. En se volatilissant, l'iode rajoute sa pression à celle de l'hydrogène¹⁵². Deux procédures différentes sont utilisées pour ouvrir le ballon sur l'eau salée selon que la pression est inférieure ou supérieure à la pression atmosphérique (voir la figure IX.4).



À gauche : l'illustration de l'introduction de l'acide iodhydrique dans le ballon maintenu à température constante dans un bain d'eau. Un tube contenant du chlorure de calcium placé dans le col permet d'empêcher le passage d'humidité. Au centre : le ballon de réaction placé dans une bouteille à mercure. À droite : l'ouverture du ballon quand la pression est supérieure à la pression atmosphérique : un tube en caoutchouc est placé sur le col puis la pointe du ballon est cassée en appuyant sur ce caoutchouc. Après que l'acide iodhydrique s'est dissous dans l'eau salée, le volume de gaz est déterminé grâce au tube gradué, ainsi que sa pression et sa température [LEMOINE 1877, p. 158-165].

FIGURE IX.4 – Dispositif de LEMOINE pour l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique [LEMOINE 1877, p. 158, 164]

Des expériences renvoyant une autre donnée que la tension de dissociation La figure IX.4 montre que, comme la plupart des appareils étudiés jusqu'à présent, à l'exception du standard manométrique de dissociation, aucune instrumentation ne renvoie directement d'information métrologique. C'est une batterie de tests analytiques en complément de l'expérience de réaction chimique qui fournit les données, trait caractéristique de la chimie de cette période. LEMOINE détaille bien ces étapes, car, indique-t-il, de l'air reste forcément dans les gaz récupérés. Il faut donc déterminer précisément la quantité d'hydrogène, ce qui est fait par réaction avec de l'oxygène dans un **audiomètre électrique*** de RÉGNAULT. Des traces d'hydrogène sulfuré provenant de l'attaque du verre et des restes d'acide iodhydrique sont également recherchées¹⁵³. Il faut aussi tenir compte de la perturbation liée à de l'oxygène provenant de l'air resté dans le dispositif. Plusieurs exemples de procédure analytique sont donnés dans le mémoire. Leur lecture donne la mesure de leur longueur car chaque étape nécessite un calcul ou une détermination particulière. Par exemple, la mesure de la pression du gaz resté dans le ballon après absorp-

151. [ibid., p. 159-160]. 760 millimètres de mercure correspondent à une atmosphère.

152. Cela donne 0,7 - 2,3 et 4,6 atmosphères pour 350°C et 0,8 - 2,6 et 5,2 atmosphères pour 440°C.

153. Ibid., p. 165.

tion de l'acide iodhydrique dans l'eau salée implique une correction par la détermination de la pression de vapeur saturante de l'eau salée au dessus de laquelle se trouve le gaz ¹⁵⁴.

Le paramètre calculé pour chaque expérience est le *rapport de l'hydrogène libre sur l'hydrogène total*. Dans le cas d'une expérience partant d'un mélange d'iode et d'hydrogène, la quantité d'hydrogène total est la quantité initiale introduite, éventuellement corrigée d'une manière expliquée ci-après. Dans le cas d'une expérience partant d'acide iodhydrique, elle correspond à la moitié de l'acide iodhydrique introduit ¹⁵⁵. Une correction consiste à tenir compte de l'oxygène présent en petite quantité dans le ballon et susceptible de consommer un peu d'hydrogène, ce qui diminue « l'hydrogène total ». Une autre correction plus complexe montre à quel point la mesure nécessite un aller-retour avec les conclusions d'autres expériences. Elle est basée sur le fait qu'il est impossible d'avoir exactement un équivalent d'iode pour un équivalent d'hydrogène. Par exemple, dans une analyse, le nombre d'équivalents d'iode est 1,116 fois plus fort que celui d'hydrogène ¹⁵⁶. Or, le but est d'établir un équilibre à partir d'un mélange supposé constitué d'un nombre d'équivalents égaux. Pour corriger le résultat, LEMOINE ajoute donc une valeur au rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total. Celle-ci provient d'expériences portant sur l'effet d'un excès d'un des réactifs ¹⁵⁷. Le paramètre qui va servir aux interprétations, rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, n'est donc pas une mesure directe, mais le résultat d'un raisonnement, tenant compte de phénomènes parasites d'une part et d'un facteur correctif dont l'origine vient de la compréhension du rôle de l'excès d'un réactif sur l'équilibre. Bien que le paramètre expérimental semble ici peu complexe (rapport de deux quantités de matières), la production de la donnée chiffrée résulte d'un raisonnement complexe et non pas d'une simple mesure ¹⁵⁸. La donnée expérimentale est donc le produit d'un raisonnement dans lequel les bilans de matière sont très poussés.

Scrutation méthodique de la limite et de la « vitesse » de réaction L'ensemble des expériences est exposé selon un plan basé sur la recherche méthodique du rôle de chaque facteur. LEMOINE utilise par ailleurs de nombreux graphiques dont ceux représentant l'évolution temporelle du rapport d'hydrogène. L'équilibre est d'abord étudié à 440°C, température pour laquelle les réactions sont les plus rapides. La limite est atteinte facilement en quelques heures. L'influence de la pression sur cette dernière est étudiée sur une large gamme ¹⁵⁹, d'abord à partir du mélange « en proportions atomiques », puis à partir de l'acide iodhydrique, qui subit donc une « dissociation ». Malgré quelques écarts entre les limites atteintes, selon le point de départ, LEMOINE conclut qu'une limite commune aux deux types de réactions est atteinte et que la diminution de pression provoque une augmentation du rapport de l'hydrogène libre sur l'hydrogène total, c'est-à-dire augmente l'état dissocié. Les résultats sont présentés sous forme d'une courbe donnant le rapport limite en fonction de la pression (voir la figure IX.5). Cette courbe

154. LEMOINE 1877, p. 166-176.

155. Voir l'exemple donné dans : [ibid., p. 171].

156. Ibid., p. 168.

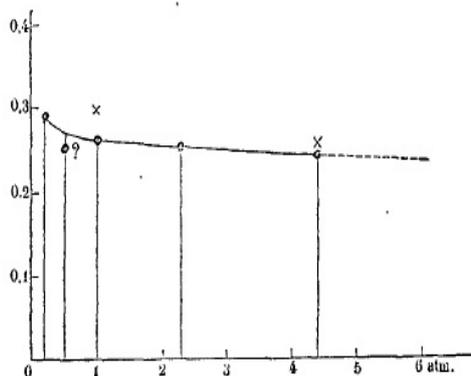
157. Il faut ajouter 0,0028 par centième d'excès d'iode [ibid., p. 168]. L'expérience expliquant la correction est en [ibid., p. 223-225].

158. L'ensemble des corrections est finalement résumé et justifié à partir de la page 173 : correction liée aux proportions non atomiques, présence d'air dans le ballon, refroidissement pas assez rapide (influence cependant mineure), dégazage de gaz dissous dans la solution saline (évitée en la portant à ébullition au préalable), à l'inverse, dissolution de gaz dans la solution saline, reste d'acide iodhydrique dans le gaz résidu, attaque du verre [ibid., p. 173-181].

159. 4,5/5 - 2,6 - 1 - 0,4 - 0,2 atmosphères [ibid., p. sqq. 187].

lui permet de conclure sur les expériences d'HAUTEFEUILLE publiée en 1867 qui semblaient montrer qu'au contraire, la pression augmentait l'état de dissociation. Mais pour LEMOINE, les expériences n'avaient pas été suffisamment longues si bien que l'équilibre n'était pas atteint. Or, avec des pressions faibles, les vitesses sont plus faibles également, d'où la différence apparente constatée alors ¹⁶⁰.

Fig. 3. — Rapports de l'hydrogène libre à l'hydrogène total pour différentes pressions.



Les ordonnées des points ronds représentent le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total, calculé sans tenir compte de l'attaque du verre.
Les ordonnées des croix représentent le même rapport calculé en tenant compte de cette attaque pour huit heures de chauffe.

FIGURE IX.5 – Représentation graphique de l'influence de la pression sur l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique [LEMOINE 1877, p. 197]

Les équilibres sont ensuite étudiés à la température de 350°C pour laquelle ils s'établissent plus lentement, en quelques jours au lieu de quelques heures ¹⁶¹. Pour ces expériences, le temps d'établissement est alors principalement étudié. Quelques problèmes expérimentaux se posent : à quatre atmosphères, il est impossible d'atteindre la limite car les ballons ne tiennent pas à la pression et finissent par se briser ; à une atmosphère, la limite n'est pas atteinte, même au bout de quinze jours. La seule expérience complète correspond à une pression de deux atmosphères qui montre que d'une part, la même limite est atteinte quelque soit le mélange de départ (acide iodhydrique ou mélange d'iode et d'hydrogène) et que d'autre part, cette limite est plus basse qu'à 440°C ¹⁶². La dissociation diminue donc bien avec la température. Cette fois, les résultats sont représentés sous forme de graphiques donnant le rapport d'hydrogène en fonction du temps, ce qui rappelle les courbes d'évolution temporelles de BERTHELOT ou GULDBERG et WAAGE (voir la figure IX.6) ¹⁶³.

Une troisième série d'expériences aborde le cas d'une température de 260°C ¹⁶⁴. Mais ici, le nombre de manipulations est plus réduit car les vitesses de réaction sont extrêmement petites. Il faut au moins un mois pour espérer atteindre l'équilibre. Il est par ailleurs constaté que la quantité d'hydrogène libre est faible, ce qui correspond à une faible dissociation. Le même effet de la pression sur la vitesse est constaté, à savoir une diminution quand la pression diminue ¹⁶⁵.

160. *Ibid.*, p. 199.

161. *Ibid.*, p. sqq. 199.

162. Le rapport de l'hydrogène libre sur l'hydrogène total est de 0,186 au lieu de 0,25 [*ibid.*, p. 204].

163. Voir les pages 233 et 237.

164. *Ibid.*, p. sqq. 206.

165. *Ibid.*, p. 211.

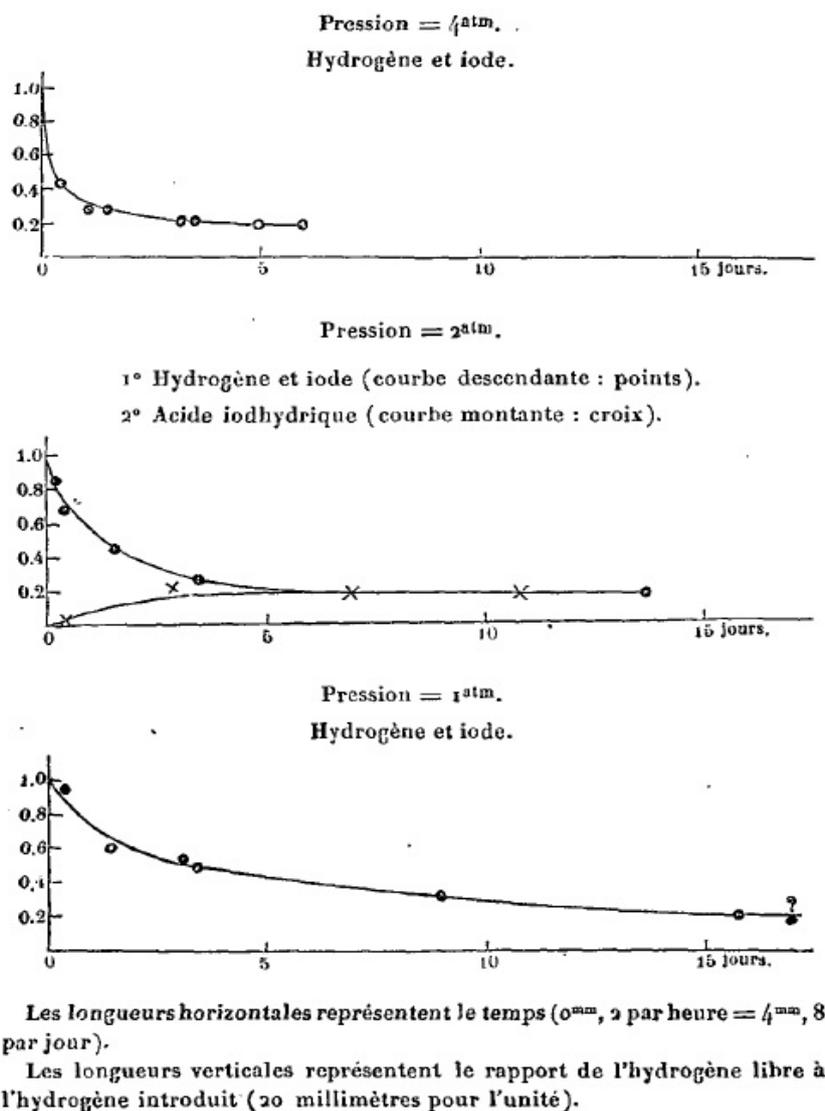


FIGURE IX.6 – Représentation graphique de l'évolution temporelle des réactions entre l'iode, l'hydrogène et l'acide iodhydrique à 350°C (en ordonnées : rapport de l'hydrogène resté libre sur l'hydrogène total)[LEMOINE 1877, p. 205]

La caractérisation de « l'action des masses », questionnement typique de l'approche de l'action inverse LEMOINE présente ensuite des expériences destinées à tester l'effet d'un excès de chaque réactif¹⁶⁶, ce qu'il appelle encore, une conséquence de l'« action des masses ». Avant de présenter ses mesures, il résume les travaux que nous avons déjà rencontré à ce sujet : MALAGUTI, BERTHELOT, BUNSEN, HAUTEFEUILLE, WURTZ et FRIEDEL. Il rappelle également son propre mémoire théorique de 1872¹⁶⁷. La représentation graphique utilisée est cette fois le rapport d'hydrogène libre à l'hydrogène total en fonction du rapport des nombres d'équivalent d'iode et d'hydrogène. La courbe reproduite en figure IX.7 correspond à des résultats obtenus à des pressions de 2,2 et 0,5 atmosphères¹⁶⁸. Sur ce graphique, la droite (AB) représente la courbe qu'on obtiendrait si la réaction était totale et la courbe (AD) les limites obtenues. Plus le rapport iode sur hydrogène tend vers zéro (c'est-à-dire, plus l'hydrogène est

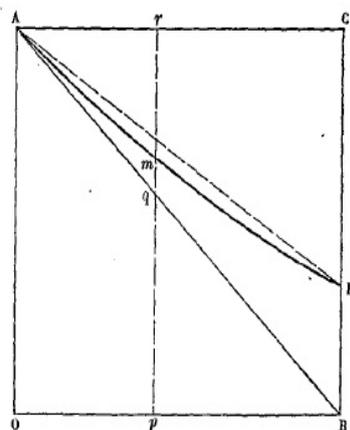
166. LEMOINE 1877, p. sqq. 212.

167. Il sera commenté plus tard (voir la page 333).

168. LEMOINE 1877, p. 216.

en excès), plus la réaction de combinaison se rapproche de la réaction totale. Il y a donc une action de masse du réactif en excès qui tend à diminuer l'état dissocié. C'est le type de résultat mis en évidence par FRIEDEL également en 1875 (voir la page 313)¹⁶⁹.

Le volume d'hydrogène $OA = OB = 1$ est constant et en excès par rapport à l'iode.



En considérant les volumes gazeux pour un point m de la courbe, pm est le volume d'hydrogène resté libre, mr le volume d'hydrogène combiné, et par conséquent le volume d'iode combiné; le volume de vapeur d'iode introduit $Ar = r\eta$ (puisque AB est incliné à 45 degrés) : $m\eta$ est donc le volume d'iode non combiné.

FIGURE IX.7 – Représentation graphique de l'influence d'un excès de réactif sur l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique [LEMOINE 1877, p. 217]

Une courbe analogue est donnée pour une pression de quatre atmosphères, avec placement de points obtenus par HAUTEFEUILLE, ces derniers montrant que ses expériences manquaient de précision¹⁷⁰. LEMOINE justifie à cette occasion une correction qu'il emploie dans ses analyses (voir la page 328)¹⁷¹ et conclut que la dissociation varie continûment en fonction d'un excès de réactif. Le cas des faibles pressions est ensuite examiné et conduit à des constatations analogues¹⁷².

Une conception de la transformation chimique différente de celle proposée par la « théorie de la dissociation » Le mémoire se termine par trois thèmes traités plus brièvement montrant qu'à la manière de BERTHELOT, LEMOINE considère que toute réaction chimique élémentaire doit s'interpréter comme le résultat du rapprochement entre molécules et qu'elle ne peut être que totale, les phénomènes de limitation ne pouvant s'expliquer que par l'existence d'une action inverse. Le premier thème concerne l'effet de la lumière. LEMOINE constate qu'un mélange d'iode et d'hydrogène exposé à la lumière à température ambiante ne réagit pas. Réciproquement, de l'acide iodhydrique placé à l'obscurité se conserve bien tandis qu'il se décompose de manière illimitée à la lumière solaire intense. Contrairement à l'action de la chaleur, il n'y a donc pas ici de limitation par l'action inverse. Pour LEMOINE, l'explication principale est qu'à

169. Voir la conclusion globale de LEMOINE dans : [ibid., p. sqq. 223].

170. Ibid., p. 220.

171. Ibid., p. 224-225.

172. Ibid., p. 221.

froid, l'iode se dépose et est donc retiré « du champ de la réaction ». Quelques données thermiques sont données, en référence à la méthode thermo-chimique de BERTHELOT mais avec des réserves sur leur signification¹⁷³. En proposant ce phénomène comme moyen de mesurer « l'action chimique de la lumière » pour les observatoires de météorologie et en citant à ce sujet les travaux du pharmacien MARCHAND (voir la page 232), LEMOINE se situe dans un questionnement très proche de celui des pharmaco-chimistes sur ce qui peut déclencher un phénomène chimique. Dans la conclusion générale, il indique ainsi que, dans ce cas, le système n'est soumis qu'à « l'action décomposante » de la lumière alors qu'avec la chaleur, il y a deux « actions inverses simultanées qui se limitent l'une l'autre »¹⁷⁴. Une courte étude aborde ensuite le rôle de chaque couleur, ou encore chaque « radiation lumineuse », mais il s'agit plus d'un défrichage qu'une étude complète. Les radiations bleues et violettes semblent apparaître comme les plus efficaces pour provoquer la décomposition¹⁷⁵. Le deuxième thème concerne le rôle de l'oxygène dont la présence facilite la décomposition¹⁷⁶. Enfin, une troisième étude examine le cas des corps poreux exerçant une « action de présence ». LEMOINE s'appuie sur les observations de 1867 de Paul HAUTEFEUILLE et ne présente d'ailleurs pas d'expériences. Il se contente de comparer la limite trouvée par HAUTEFEUILLE à ses propres résultats obtenus à 350°C. Sa conclusion est que le corps poreux accélère l'atteinte de la limite et en donne une interprétation : les corps poreux permettent le rapprochement des molécules, de même que la pression, dont l'augmentation accélère également les réactions¹⁷⁷. LEMOINE, tout en repartant des observations d'HAUTEFEUILLE, critique finalement l'interprétation basée sur les états dissociés en écrivant que deux actions qui se limitent sont « la manière la plus naturelle de concevoir la dissociation »¹⁷⁸. Cette très longue étude est donc nécessaire pour imposer un autre point de vue. Elle a recours à des techniques de voie sèche de DEVILLE et BERTHELOT et utilise énormément de représentations graphiques, dont les courbes d'évolution temporelle.

IX.2.3 La recherche par Georges LEMOINE de formalismes inspirés de la loi d'action des masses : choix philosophique ou contrainte sociale ?

Il s'agit dans cette section de décrire les réflexions théoriques, ou plus exactement celles sur le formalisme, de LEMOINE, et de se demander si elles reposent sur une philosophie de la science particulière ou bien se situent dans la continuité d'une mécanique chimique propre aux pharmaco-chimistes. En effet, son cas pose question. La lecture de ses publications donne l'image d'un savant indépendant, qui cherche à se placer au dessus de l'ensemble des travaux de mécanique chimique en étant capable de les citer tous et en affirmant être en mesure d'en donner une théorie complète. Il se donne alors la stature de celui qui fait passer la science d'une phase expérimentale à une phase théorique. Qu'en est-il vraiment ? Ce passage progressif à la théorie *physico-chimique* de la transformation de la matière repose-t-il vraiment sur une théorie nouvelle ? Le développement qui va suivre montre qu'il y a plutôt chez LEMOINE un talent

173. LEMOINE 1877, p. 232-234.

174. *Ibid.*, p. 252.

175. *Ibid.*, p. 238.

176. *Ibid.*, p. 240.

177. *Ibid.*, p. 242-245.

178. *Ibid.*, p. 252.

à comprendre des orientations à l'œuvre en mécanique chimique et à faire une synthèse de formalismes mathématiques déjà existant.

IX.2.3.1 La démarche théorique de LEMOINE destinée à prendre le dessus sur l'interprétation thermodynamique de la dissociation et des équilibres

Dans le mémoire sur l'acide iodhydrique de 1877, LEMOINE insiste sur l'importance de faire dialoguer théorie et expérience. Mais il montre aussi une forme de coupure entre les deux en indiquant que ce mémoire reste « exclusivement sur le terrain de l'expérience »¹⁷⁹. L'analyse détaillée de ce dernier montre qu'à aucun moment, LEMOINE n'utilise les expressions mathématiques d'une publication théorique de 1872 dont je vais parler ici. En particulier, l'expression mathématique de la vitesse de réaction ne sert pas. Il se contente des courbes d'évolution temporelle pour discuter la notion de rapidité. La réflexion théorique apparaît alors chez LEMOINE comme une activité relativement distincte de l'établissement de faits qui nécessite d'expérimenter et d'analyser, de manier des concepts puis des représentations graphiques proches de ce qui a été identifié dans les travaux des pharmaco-chimistes identifiés en première partie (voir le chapitre V) ce qui pose la question de son appartenance à ces groupes. Cette séparation apparaît aussi dans un article très complet sur les équilibres chimiques dans *l'Encyclopédie chimique* de E. FRÉMY éditée à partir de 1882. Il le découpe en quatre : les « faits d'expériences »¹⁸⁰, les « Lois générales des équilibres chimiques et leur interprétation »¹⁸¹, « Études sur les vitesses des réactions : applications aux équilibres chimiques »¹⁸² et enfin « Étude des équilibres chimiques d'après la théorie mécanique de la chaleur », ce dernier chapitre étant le plus court et n'étant qu'une synthèse de théories dont il ne partage pas l'optique car elle ne permet selon lui que « d'envisager les conditions de l'équilibre, abstraction faite des intermédiaires entre l'état initial et l'état final ». Il rajoute qu'« en revanche, [elle conduit] à des indications très précises pour l'influence des températures sur les réactions »¹⁸³. Ce type de développement théorique thermodynamique, en essor depuis le début des années 1870, sera exposé dans le chapitre X. LEMOINE les présente comme différents de l'approche qu'il trouve préférable, ce qu'il appelle « la théorie des réactions limitées par l'action inverse, [...] la plus propre à concilier tout l'ensemble des exigences multiples imposées par l'expérience »¹⁸⁴. Il est donc le défenseur et le maître d'œuvre d'une élaboration formelle qui s'oppose à la thermodynamique et qu'il conduit en marge de l'activité de laboratoire.

IX.2.3.2 Le début d'une théorie sur les réactions limitées par leur inverse à propos de l'allotropie du phosphore (1872)

Un an après la publication de ses travaux sur le phosphore, en 1872, il publie un second mémoire d'orientation différente par son intention « théorique », comme l'indique son titre, « Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse, application à la transformation du phosphore »¹⁸⁵. Le but est de montrer que les réactions présentant une limite sont pour la

179. *Ibid.*, p. 153-154.

180. LEMOINE 1882, p. 71.

181. *Ibid.*, p. 205.

182. *Ibid.*, p. 225.

183. FRÉMY 1882, p. 343.

184. *Ibid.*, p. 372.

185. LEMOINE 1872.

plupart, des réactions limitées par une action inverse dont il est important d'étudier les vitesses. Cette théorie consiste à transposer des formalismes déjà existants à des cas de figure classés selon deux concepts centraux : la *réaction simple* et le caractère *homogène* ou *hétérogène* du milieu.

Le concept de réaction simple À partir de ses travaux sur le phosphore, il ambitionne de donner une représentation générale de tous les cas de réactions limitées, en s'appuyant sur ce qu'il appelle des « réactions simples ». Ce concept est essentiel, car il permet de délimiter le champ d'action de la « théorie ». Il l'utilise également dans son étude expérimentale sur l'acide iodhydrique (voir la page 323).

BERTHELOT avait aussi eu recours à ce concept en introduisant des réactions de base permettant d'envisager des mécanismes plus complexes de réactions entre hydrocarbures (voir la page 223). GULDBERG et WAAGE utilisent également en 1864 la notion de « réaction simple » et « réaction composée » (voir la page 237). La réaction simple est celle qui peut se voir opposer directement une action inverse. LEMOINE la définit comme celle qui « s'exerce entre deux éléments A et B, sans qu'un troisième élément C intervienne », ce qui exclut les **déplacements doubles*** ou les phénomènes d'éthérification¹⁸⁶. Finalement, la définition exclut beaucoup de cas du champ de sa théorie mais elle est indispensable pour lui donner toute sa précision et sa vraisemblance. La *réaction simple*, sur le plan cognitif, est finalement le concept qui rend possible celui de *mécanisme* en désignant des processus chimiques qui résultent directement de l'action d'un corps sur l'autre, sans passer par des étapes intermédiaires. C'est l'ancêtre de *l'étape élémentaire* des mécanismes de cinétique chimique. L'hypothèse de LEMOINE est que leur identification précise et la possibilité de définir un équilibre mobile sur les réactions simples permet de déduire les cas plus complexes. Ce concept central pour cette approche de mécanique chimique est aussi son talon d'Achille, car toute ambiguïté sur l'identification d'une réaction simple invalide la représentation mathématique. Après l'avoir défini, LEMOINE énonce d'autres hypothèses : la constance de la température, le choix de réactions pas trop rapides afin que leur effet thermique soit négligeable. Il y a donc dans ce préambule une abstraction, qui est le propre d'une démarche théorique, mais en même temps, un lien à des réactions bien réelles est conservé. LEMOINE a l'intention de suivre la même démarche que les physiciens qui ont établi les lois de la propagation de la chaleur et de l'électricité en examinant de quelle manière est déterminée le changement d'un « élément considéré » dans l'unité de temps en admettant que la vitesse est « proportionnelle aux quantités dont elle est reconnue subir l'influence »¹⁸⁷. J'attribue cette démarche hypothético-déductive aux mêmes raisons que l'aspect plus formel des travaux des pharmaco-chimistes à la fin des années 1860. Le formalisme étant recherché par généralisation de celui de la mécanique des sels, il est possible pour LEMOINE de repartir de celui de GULDBERG et WAAGE dans une optique mathématique (voir la page 237).

Classement en réactions homogènes et hétérogènes Son article est alors organisé sous forme d'un plan qui décompose la difficulté : d'abord l'étude des réactions simples non limitées, ensuite la dissociation homogène (dans un gaz par exemple), puis la dissociation hétérogène (celle du carbonate de calcium par exemple) et enfin le cas des transformations allotropiques,

186. D'autres réactions nouvelles sont citées. Par exemple, le procédé DEACON de production du chlore, permettant la transformation de l'acide chlorhydrique en chlore par de l'oxygène [LEMOINE 1872, p. 290].

187. *Ibid.*, p. 290-291.

avec pour unique exemple son étude sur le phosphore¹⁸⁸. Ces quatre parties sont traitées en utilisant des exemples de réactions en voie sèche et de transformations entre sels en solution, afin de présenter une réflexion théorique unifiant les deux domaines, problème théorique qui va devenir central à la fin des années 1880. Le mémoire montre que les formules mathématiques n'ont rien de nouveau et correspondent au formalisme analysé à propos des travaux de WILHELMY, de BERTHELOT et GULDBERG et WAAGE¹⁸⁹ sans démonstration particulière. Par exemple, dans le cas de la décomposition simple non limitée, LEMOINE écrit : « on doit donc admettre que la quantité totale décomposée pendant chaque unité de temps est proportionnelle au poids de chaque substance employée ». Cette affirmation se traduit par l'équation :

$$\frac{dY}{dt} = A.(P - Y) \quad (\text{IX.1})$$

où P désigne la quantité initiale, Y la quantité consommée et A une constante fonction de la température¹⁹⁰. Pour une combinaison simple homogène non limitée entre deux corps, une formule du même type est écrite, faisant figurer les quantités des deux corps réagissant ensemble à un instant donné. Si la combinaison est hétérogène, par exemple entre un métal et un acide, LEMOINE fait intervenir la surface S du solide et la concentration π de l'acide¹⁹¹ :

$$\frac{dY}{dt} = B'.S.\pi \quad (\text{IX.2})$$

En abordant le cas des dissociations homogènes, c'est-à-dire, pour lui, les décompositions limitées au sein d'un même état physique, il écrit une relation reposant sur la soustraction des deux vitesses. Par exemple, dans le cas d'une vapeur d'eau susceptible de se dissocier¹⁹² :

$$\frac{dY}{dt} = a.(p - y) - \frac{8}{81}.b.y^2 \quad (\text{IX.3})$$

p représente la masse initiale de la vapeur divisé par le volume, y la masse d'eau dissociée divisée par le volume et a et b sont des constantes. Le facteur $\frac{8}{81}$ correspond au fait que la vitesse de recombinaison de l'hydrogène et de l'oxygène est proportionnelle d'une part à un neuvième de la masse d'eau dissociée divisée par le volume¹⁹³ et huit neuvièmes de la masse d'eau dissociée¹⁹⁴. Pour la transformation allotropique du phosphore¹⁹⁵, il établit enfin une formule s'accordant aux mesures expérimentales puis démontrée en faisant cette fois une hypothèse complémentaire. Selon cette dernière, la vitesse de formation du phosphore blanc résulte de l'action de combinaison de la vapeur de phosphore sur le phosphore rouge à l'état solide. C'est une sorte d'hypothèse *ad hoc*, qui conduit à une formule adaptée à l'expérience, fondée

188. *Ibid.*, p. 291.

189. Voir les pages 233, 237 et 234.

190. LEMOINE 1872, p. 293.

191. *Ibid.*, p. 295-296.

192. *Ibid.*, p. 299.

193. Soit la fraction de la masse d'eau correspondant à de l'hydrogène.

194. Correspondant à l'oxygène

195. Le cas de la dissociation hétérogène est auparavant traité : [LEMOINE 1872, p. 308-309].

néanmoins sur quelques arguments thermiques¹⁹⁶. La formule est la suivante¹⁹⁷ :

$$\frac{dY}{dt} = b.(p - y).(l - y) \quad (\text{IX.4})$$

où p désigne la masse de phosphore rouge initiale par unité de volume, y , la masse de phosphore blanc apparu par unité de volume. La grandeur l désigne la limite atteinte, c'est-à-dire la quantité de phosphore blanc obtenue à l'équilibre par unité de volume. Quand y est égale à cette valeur la transformation s'arrête.

Le formalisme mathématique pour clarifier les concepts et les rendre quantitativement prédictifs

Il n'est pas utile de détailler l'ensemble des formules, toutes écrites sur ce principe, l'usage qu'en fait LEMOINE étant l'aspect le plus important. Deux types de raisonnements mathématiques apparaissent dans le mémoire. L'un d'eux clarifie les concepts en les associant à une définition mathématique. Par exemple, dans un raisonnement que je ne détaillerai pas ici, LEMOINE utilise l'équation IX.3 et définit la « tension absolue de dissociation » représentée par la variable y , quantité d'eau dissociée par unité de volume « proportionnelle à la pression [de dissociation] »¹⁹⁸ et la « tension relative de dissociation » représentée par $\frac{y}{p}$ qui est en fait un *taux d'avancement* comparant la quantité dissociée à la quantité initiale. Ces définitions mathématiques évitent les ambiguïtés relevées sur les premières définitions de la *tension de dissociation* dans un mélange de gaz par DEVILLE¹⁹⁹, même si y , masse d'eau dissociée par unité de volume, ne représente pas, dans cette approche non plus, la véritable pression des gaz dissociés²⁰⁰. LEMOINE peut alors conclure grâce à un développement calculatoire que « la tension absolue croît avec la pression » et « la tension relative de dissociation [...] décroît quand la pression augmente ». C'est-à-dire que quand la pression augmente, la masse d'eau dissociée par unité de volume augmente mais la quantité relative d'eau dissociée par rapport à la masse de départ diminue²⁰¹. À propos de ces calculs, LEMOINE conclut que « ces divers énoncés [...] sont purement théoriques, mais ils ont l'avantage de poser nettement une foule de questions qui ne sont pas encore résolues »²⁰². La définition mathématique du concept donne de la *netteté* au raisonnement en permettant de faire apparaître des relations qui suscitent de nouvelles questions et qui imposent des « liens passifs », au sens de FLECK, c'est-à-dire des relations non arbitraires entre ces concepts mathématisés²⁰³.

Le deuxième usage mathématique du formalisme mathématique consiste à déterminer les coefficients postulés dans les équations à partir d'une expérience puis à utiliser les équations pour des prédictions. En reprenant les résultats d'HAUTEFEUILLE de 1867 concernant la combinaison de l'iode et de l'hydrogène en proportions atomiques, il détermine la valeur de coefficients inconnus puis calcule le résultat des autres expériences²⁰⁴. Il se lancera ensuite dans

196. LEMOINE 1872, p. 312-316.

197. *Ibid.*, p. 316.

198. *Ibid.*, p. 300.

199. Voir les pages 140, 149 et 167.

200. Ce rôle joué par la mathématisation sera également mis en évidence dans des travaux d'Eugène VICAIRE sur les flammes (voir la page 353).

201. Réciproquement, à de très faibles pressions, la quantité relative d'eau dissociée est très forte [LEMOINE 1872, p. 301-302].

202. *Ibid.*, p. 303.

203. Je reprendrai cette conclusion à propos des travaux de VICAIRE (voir la page 353).

204. LEMOINE 1872, p. 307.

son vaste travail sur la dissociation de l'acide iodhydrique analysé ci-avant (voir la page 323) puis en donnera aussi un formalisme publié uniquement dans l'article sur les équilibres de l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY. Le principe est le même. Il postule l'existence d'une vitesse de décomposition de la molécule combinée « sous l'influence de la chaleur » proportionnelle à la masse du composé et une vitesse de combinaison proportionnelle à chaque masse active des constituants dissociés affectée d'un exposant. Il se sert ensuite de ses expériences pour déterminer les différentes constantes introduites²⁰⁵.

Une théorie pensée comme une mise en ordre des concepts, de formalismes et de graphismes La mathématisation rend possible une sorte d'autonomie de l'objet d'étude par rapport à l'objet techno-scientifique de départ puisque la définition des grandeurs qui permettent d'exprimer des faits tiennent dans des équations. Le rôle des appareils n'est plus le même qu'avec un concept défini de manière opératoire et consiste plutôt à produire les données qui valident les définitions mathématiques. Cependant, LEMOINE ne démontre pas de manière hypothético-déductive toutes ces formules. Il assemble et réarrange des formalismes déjà existant, mettant à profit une aisance en mathématiques due vraisemblablement à sa formation de polytechnicien puis à sa fonction de répétiteur dans l'école.

Ce rôle de mise en ordre par la mathématisation apparaît dans un rare exemple du mémoire sur la dissociation de l'acide iodhydrique de 1877. Lorsqu'il étudie les mélanges avec excès d'hydrogène, LEMOINE est amené à définir un autre paramètre : le rapport de l'hydrogène combiné à celui qui serait combinable, inférieure à la quantité totale d'hydrogène puisqu'il est en excès par rapport à l'iode. La grandeur représente ce qui est appelé actuellement un taux d'avancement, rapport de la quantité ayant réagi par rapport à la quantité maximale susceptible d'entrer en réaction. J'ai reproduit en figure IX.8 son raisonnement. Le paramètre λ désigne

Considérons toujours le cas où l'hydrogène est en excès. Soit ω le rapport du nombre d'équivalents d'iode au nombre d'équivalents d'hydrogène; ω est ici plus petit que 1. Soit λ le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total : soit, pour 440 degrés, γ le rapport de l'acide iodhydrique persistant à l'acide iodhydrique possible ou, ce qui revient au même, le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. On a :

$$\begin{aligned} & \text{Hydrogène libre} = \lambda \times \text{hydrogène total,} \\ \text{d'où} & \text{Hydrogène combiné} = (1 - \lambda) \times \text{hydrogène total;} \\ \text{mais} & \\ & \text{Hydrogène combinable} = \omega \times \text{hydrogène total :} \\ \text{donc} & \\ & \frac{\text{Hydrogène combiné}}{\text{Hydrogène combinable}} = \gamma = \frac{1 - \lambda}{\omega}. \end{aligned}$$

Telle est la relation qui permet de passer de l'un des rapports à l'autre.

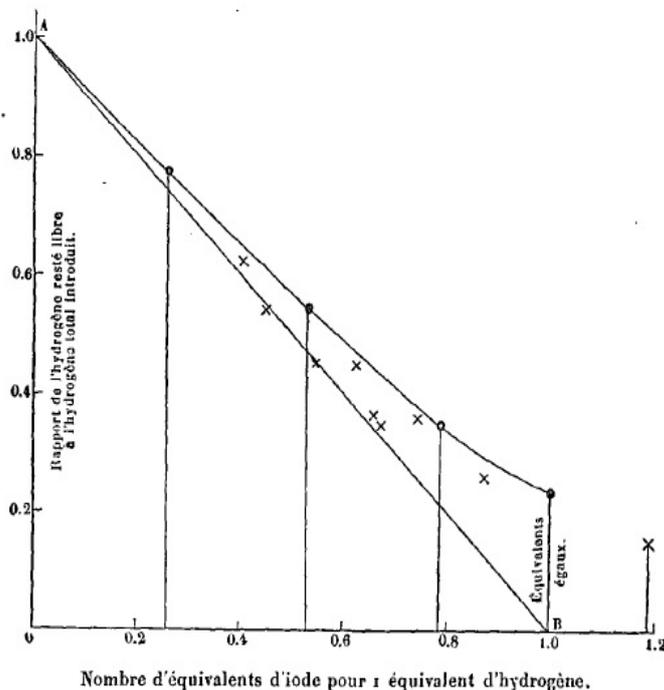
FIGURE IX.8 – Transformation de rapports d'hydrogène [LEMOINE 1877, p. 218]

le rapport de l'hydrogène libre à l'hydrogène total initial, et le paramètre γ , représente le rapport de l'hydrogène combiné à l'hydrogène combinable. Ces définitions permettent alors de

205. LEMOINE 1882, p. 156-158.

Fig. 7. — Proportion d'hydrogène non combiné à 440 degrés.

Le volume d'hydrogène $OA = OB = 1$ est constant et en excès par rapport à l'iode. Sa pression à 440 degrés est $2^{atm}, 2$.



Les points ronds de la courbe représentent les expériences décrites dans ce Mémoire. Les croix représentent les expériences de M. Hautefeuille ; la pression de l'hydrogène introduit est à peu près la même dans ces deux séries.

Si tout l'iode se combinait, la courbe se réduirait à la droite AB.

FIGURE IX.9 – Comparaison de résultats obtenus par LEMOINE avec ceux d'HAUTEFEUILLE sur la dissociation de l'acide iodhydrique grâce à une mise en forme graphique [LEMOINE 1877, p. 220]

rendre comparables les résultats d'expériences provenant de pratiques différentes. C'est en effet grâce à ces distinctions précises entre rapports de quantités et à un système de représentation graphique développé dans le mémoire que LEMOINE peut comparer ses expériences à celles d'HAUTEFEUILLE. Il peut alors formuler les résultats de manière plus claire dans la mesure où ceux-ci se placent sur un graphique²⁰⁶.

206. LEMOINE 1877, p. 220.

Une étape cognitive : le passage au formalisme mathématique Cette organisation du formalisme est faite en relation avec deux concepts centraux identifiés dans les travaux de BERTHELOT ou GULDBERG et WAAGE : la réaction simple et la distinction entre milieu homogène et hétérogène. Par ailleurs, ce formalisme ressemble à ceux identifiés chez les pharmaco-chimistes tout comme la défiance de LEMOINE à l'égard de la tendance thermodynamique des travaux de dissociation. Le résultat est que le cas de la transformation allotropique du phosphore puis de la dissociation de l'acide iodhydrique peuvent être abordés de deux points de vue, celui de la dissociation ou celui de l'action inverse. Son travail de clarification des concepts par le formalisme mathématique apparaît finalement comme une étape logique habituelle du développement d'un champ scientifique. LEMOINE est finalement celui qui agit significativement, grâce à son aisance en mathématiques, dans le sens d'une formalisation des connaissances développées en pharmaco-chimie. Quel est alors le lien entre LEMOINE et ce type de recherche ?

IX.2.3.3 Lien de LEMOINE à la pharmaco-chimie

Deux éléments permettent d'établir un lien entre LEMOINE et les recherches pharmaco-chimiques. Premièrement, le *phosphore*, en tant qu'*objet techno-scientifique*, appartient plutôt au domaine de la pharmaco-chimie qu'à celui de la minéro-métallurgie. Par conséquent, au début de ses recherches de thèse, LEMOINE est très probablement confronté à des lectures et des discussions l'entraînant vers ce domaine. Deuxièmement, les professeurs avec lesquels il démarrent ses premiers travaux ne sont pas des minéro-métallurgistes spécialisés dans les hautes températures. Au laboratoire de FRÉMY de l'École Polytechnique, si la chimie organique n'est pas prédominante, il est fort probable en revanche que la chimie des sels soit un domaine très étudié. Quant à MALAGUTI, accueillant LEMOINE à Rennes pour la fin de sa thèse, il est présent sur le sujet de la mécanique chimique des sels (voir la page 218).

Le phosphore : un objet intéressant particulièrement la pharmaco-chimie Les combinaisons du phosphore sont particulièrement étudiées par les chimistes-pharmaciens. WURTZ, après de premiers travaux à Giessen sur l'acide hypophosphoreux (voir la page 200), étudie des composés du phosphore dont le chlorosulfure de phosphore « de SÉRULLAS », pharmacien de la fin du XVIII^e siècle²⁰⁷. Le phosphore en tant que corps simple, est également un objet d'investigation chez les pharmaciens en raison de la fabrication des allumettes, depuis que le phosphore « blanc », et sa propriété de s'enflammer spontanément à l'air, ont été découverts à la fin du XVII^e siècle. Un historique des développements techno-scientifiques concernant le phosphore et les allumettes est donné dans l'encadré IX.10. La découverte du phosphore rouge en 1847 par SCHRËTTER permet l'invention des allumettes de sûreté ou *allumettes suédoises* résolvant un problème de santé publique lié à l'utilisation du phosphore blanc très toxique. Ainsi, la thèse de LEMOINE, qui cite très largement les travaux de SCHRËTTER se raccorde à un objet techno-scientifique au cœur de la pharmaco-chimie même si le sesquisulfure de phosphore découvert dans cette thèse (voir la page 319) est considéré comme une curiosité de laboratoire jusqu'à son utilisation en 1898 pour la fabrication des allumettes, justement²⁰⁸.

207. FRIEDEL 1885, p. 34.

208. [HARDY 1923, p. 12]. En effet, les allumettes de sûreté ne connaissant qu'un succès modéré car les consommateurs préfèrent un système de friction sur n'importe quelle surface. Les Manufactures de l'État, qui ont repris le monopole de la fabrication des allumettes en France à partir d'une décision de l'État de 1872 [BRANDÉIS 1900, p. 170], mettent au point un système de ce type avec du sesquisulfure de phosphore. Le frottoir contenant du

À la fin du XVII^e siècle, le suédois Karl SCHEELE (1742–1786) découvre la propriété du phosphore blanc de s'enflammer spontanément à l'air puis en donne un procédé de préparation à partir de cendres d'os dans les années 1770. Avec le phosphore blanc, on conçoit alors une bougie phosphorique en 1780 en France^a, invention intervenant à la suite de plusieurs types de briquets et allumettes conçus dans le milieu des chimistes-pharmaciens. On sait faire des allumettes depuis très longtemps en imprégnant l'extrémité d'une tige de bois avec du soufre fondu mais ce système ancestral nécessite une première flamme pour être allumé, ce qui limite son intérêt en tant que dispositif de production du feu^b. Les « briquets ou allumettes oxygénés » voient le jour en 1805 grâce à l'idée d'un préparateur de THENARD, Jean Joseph Louis CHANCEL (1779–1837), étudiant en pharmacie, qui a l'idée d'utiliser une pâte contenant du chlorate de potassium et du soufre imprégnant l'allumette et que l'on met au contact d'acide sulfurique par un petit pinceau d'amiante^c. Le brevet est vendu à l'industriel FUMADE mais ces allumettes sont d'un usage dangereux en raison de l'utilisation de l'acide sulfurique. Leur fabrication, parfois effectuée dans des officines de droguistes, présente également des risques d'explosions^d. En 1816, le pharmacien français Charles DEROSNE évoqué en page 181, en collaboration avec CAGNIARD DE LATOUR, ingénieur polytechnicien, met au point un autre type de technique d'inflammation grâce à du phosphore contenu dans un petit flacon de plomb. L'allumette doit être mise en contact avec le phosphore, dont une petite portion y adhère, et l'on peut ensuite frotter celle-ci sur une surface rugueuse pour l'enflammer^e. Le système est également dangereux en raison du risque de projection de phosphore^f. Après l'invention dans les années 1820 d'un « briquet hydropneumatique » basé sur une observation du pharmacien allemand DËBEREINER et conçu en France par GAY-LUSSAC^g, un nouveau type d'allumette à friction, ne nécessitant pas de flacon annexe, est inventé en 1825 en France par MERCKEL mais la pâte conçue nécessite un très long frottement avant de s'enflammer^h. Face à tous ces systèmes complexes ou dangereux, l'invention, en 1831, par le français Charles SAURIA d'un type d'allumette à friction ouvre de nouvelles possibilités et perspectives industrielles. Son allumette, constituée d'une tête contenant du phosphore blanc, du soufre et du chlorate de potasse, s'enflamme par une friction courte sur n'importe quelle surface rugueuseⁱ. Un développement industriel important s'ensuit, en Allemagne, France et Angleterre, avec beaucoup de modifications dans la composition des pâtes^j. Malheureusement la manipulation du phosphore blanc, responsable de nécroses de la mâchoire chez les ouvriers, pose un très gros problème de santé publique^k. C'est dans ce contexte que la découverte, en 1847, d'une autre forme du phosphore, le « phosphore rouge », par SCHRËTTER, résout un problème industriel et rejoint simultanément une question chimique sur l'allotropie^l. Le mélange du phosphore rouge et de chlorate de potassium posant d'autres problèmes techniques, un système basé sur deux pâtes est finalement inventé en Suède. L'une recouvre l'extrémité de l'allumette et contient le chlorate de potassium. La seconde recouvre la surface frottante et contient du phosphore rouge. Le système est par ailleurs moins dangereux puisqu'il ne peut pas y avoir d'inflammation intempestive par frottement. Présentées à l'Exposition universelle de Paris de 1855, ces allumettes resteront connues sous le nom d'*Allumettes de sûreté* ou *Allumettes suédoises*^m.

a. AFTALION 1988, p. 66-67.

b. BOUVET 1954, p. 223.

c. BRANDÉIS 1900, p. 154-155.

d. BOUVET 1954, p. 227.

e. BOUVET 1954, p. 230.

f. BRANDÉIS 1900, p. 156.

g. Le briquet consiste à mettre en contact du zinc avec une solution acide, ce qui libère de l'hydrogène qui, en circulant dans un petit tube contenant de la mousse de platine, produit une incandescence et une inflammation du gaz [BRANDÉIS 1900, p. 157-158] et [BOUVET 1954, p. 231].

h. [BRANDÉIS 1900, p. 158] et [BOUVET 1954, p. 232].

i. [AFTALION 1988, p. 66-67]. SAURIA est un futur médecin [BOUVET 1954, p. 232].

j. BRANDÉIS 1900, p. 159-160.

k. AFTALION 1988, p. 67.

l. BRANDÉIS 1900, p. 161.

m. BRANDÉIS 1900, p. 162.

FIGURE IX.10 – Historique du développement technique des allumettes

Professeurs de chimie à l'École Polytechnique et pharmaco-chimie LEMOINE peut être deuxièmement situé avant tout dans un groupe de chimistes proches de, ou enseignant à l'École Polytechnique, groupe ne formant pas *a priori* néanmoins un ensemble aussi homogène que celui des minéro-métallurgistes ou des pharmaciens quant aux objets d'étude, aux appareils et aux cadres conceptuels utilisés. Le tableau IX.1 récapitulant l'occupation des chaires de chimie de l'École Polytechnique à partir de 1809 montre que leurs titulaires sont surtout caractérisés par une forte stature institutionnelle et non par une orientation de recherche homogène.

Chaire I : titulaire et dates ^a	Chaire II : titulaire et dates	Remarques chaire I	Remarques chaire II
GAY-LUSSAC de 1809 à 1841	THENARD de 1810 à 1835 DUMAS de 1835 à 1838		En 1832-1833, Dumas crée un laboratoire privé où travaillent BOULLAY, PÉLIGOT, LAURENT, MALAGUTI ^b
RÉGNAULT de 1841 à 1870	PELOUZE de 1838 à 1845	RÉGNAULT fait peu de recherches en chimie à Polytechnique ^c	
CAHOURS de 1870 à 1881	FRÉMY de 1845 à 1884		
GRIMAUX de 1881 à 1900	GAL de 1884 à 1897	Candidature de LEMOINE sur la chaire I refusée en 1881	LEMOINE supplée la chaire II entre 1883 et 1889. Candidature de LE CHATELIER refusée sur la chaire II en 1884 ^d
COLSON 1900	LEMOINE 1897		Nouvel échec de LE CHATELIER sur la chaire II

a. D'après trois sources principales : [CHARPENTIER-MORIZE et NEKOVAL-CHIKHAOUI 1994], [KOUNELIS 1994] et [MERCADIER 1895].

b. Ce laboratoire est transféré en 1839 rue Cuvier (voir la page 47).

c. MERCADIER 1895, p. 58.

d. Dans les deux cas, refus du Ministre de la guerre. Voir la page 316 pour LEMOINE. Pour LE CHATELIER, voir [LETTÉ 2004, p. 166-170].

Tableau IX.1 – Titulaires des chaires de chimie à l'École Polytechnique au XIX^e siècle

Le recrutement de ces professeurs est par ailleurs souvent lié à des choix politiques, en particulier à la fin du XIX^e siècle, comme le montrent les analyses des échecs de LEMOINE, considéré comme trop proche des milieux catholiques (voir la page 316), et Henry LE CHATELIER²⁰⁹. L'École Polytechnique a dès l'origine une dimension politique forte. Fondée en 1794 sous le nom d'*École centrale des travaux publics* et renommée *École Polytechnique* dès l'année suivante, l'établissement a pour vocation de réunir en un seul lieu le savoir concernant l'ensemble des techniques d'ingénieurs et de les placer dans la perspective d'une « haute pensée scientifique », délivrée par les meilleurs professeurs, dans le cadre d'une discipline militaire. Il s'agit au départ de remédier à la désorganisation des écoles d'ingénieurs et militaires en raison

209. Michel LETTÉ indique que cet échec correspond à un refus du Ministre. Pour un résumé de cette situation, voir : [LETTÉ 2004, p. sqq. 166].

de la guerre contre l'Europe coalisée en 1793. L'idée est de fonder une école préparatoire à celle des Ponts-et-Chaussées (EPC*) puis ce rôle est étendu à tous les corps d'ingénieurs. Il s'agit également de recruter les meilleurs élèves sur tout le territoire, sans distinction de rang ou de naissance²¹⁰. L'École Polytechnique est donc un symbole de l'abandon de l'Ancien Régime et va donc rester par la suite une institution prestigieuse, rivalisée cependant dans la deuxième moitié du siècle par l'ENS*²¹¹. Dans les premiers temps, une grande importance est accordée à l'enseignement de la chimie, en dépit de difficultés budgétaires, mais celle-ci va rapidement décliner dès la première décennie²¹². En 1809, l'école ne conserve que deux chaires de chimie (voir le tableau IX.1) occupées par GAY-LUSSAC et THENARD qui sont, malgré ce relatif déclin, deux professeurs productifs en recherche²¹³, les travaux de GAY-LUSSAC étant bien souvent à la frontière entre physique et chimie²¹⁴. Cependant, ils ne sont pas exclusivement professeurs à Polytechnique puisqu'ils cumulent d'autres chaires à la Faculté des sciences et il n'est pas toujours parfaitement établi dans quels lieux sont menées leurs recherches²¹⁵. RÉGNAULT, partagé entre physique et chimie, à la manière de GAY-LUSSAC à qui il succède, n'aurait pas fait beaucoup de recherches en chimie²¹⁶. Quant à DUMAS et PELOUZE, ils ne font que de brefs passages. L'École Polytechnique n'accueille pas une recherche aussi structurée qu'au laboratoire de l'ENS*, au Collège de France ou à la Faculté de médecine de Paris à compter des années 1850.

Néanmoins, les travaux de recherche de ces titulaires des chaires sont dans l'ensemble proches des thématiques pharmaco-chimiques ou de chimie des sels. Par exemple, avec BOULLAY, DUMAS travaille sur les éthers, corps intéressant la pharmacie à la suite de sujets abordés par GAY-LUSSAC, FOURCROY et VAUQUELIN (voir la page 225). PELOUZE quant à lui est situé dans un collectif s'intéressant aux goudrons de houille, proche également de la pharmacie (voir la page 180). Quant à CAHOURS, l'un de ses articles de 1846 sur le perchlore de phosphore paru dans le *Journal de pharmacie et de chimie*, alors qu'il est examinateur de sortie à Polytechnique²¹⁷ cite le pharmacien SÉRULLAS et WURTZ et montre que ses travaux ont une relation avec la synthèse organique²¹⁸. Cette dominante de recherche subsiste dans la deuxième moitié du siècle avec les exemples d'Henri GAL (1839–1900), ancien collaborateur de WURTZ²¹⁹ et Édouard GRIMAUZ (1835–1900), chimiste organicien utilisant les notations atomiques²²⁰. Albert COLSON (1852–1933), chimiste moins connu, offre un exemple de travaux de recherches plus variés et tendant plus vers la thermochimie et la chimie minérale. À

210. Voir l'introduction et l'historique de l'enseignement de l'école dans : [*École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894) 1895*].

211. LETTÉ 2004, p. 166.

212. [TRON 1996, p. 28-31]. Les professeurs de chimie sont FOURCROY, VAUQUELIN, BERTHOLLET, CHAPTAL, GUYTON DE MORVEAU et PELLETIER [MERCADIER 1895, p. 19]. À partir de 1799, on ne dénombre plus que trois professeurs, FOURCROY, GUYTON DE MORVEAU et BERTHOLLET [*ibid.*, p. 26].

213. J'ai mentionné leur procédé de production du potassium (voir la page 76) et quelques activités en lien avec des manufactures (voir la page 183).

214. Je renvoie à la biographie de Maurice CROSLAND [CROSLAND 1978 (trad. 1991), p. 170].

215. Par exemple, les recherches de GAY-LUSSAC et CHEVREUL en 1824 pour un brevet sur la bougie stéarique (voir la page 183) sont vraisemblablement conduites à l'extérieur de l'École Polytechnique.

216. MERCADIER 1895, p. 58.

217. Sur CAHOURS : [WISNIAK 2013a] et [FOURNIER 2006].

218. CAHOURS 1846.

219. LETTÉ 2004, p. 167.

220. KOUNELIS 1994, p. 256-257.

la fin du siècle, il étudiera des équilibres en voie sèche en s'inspirant de la dissociation²²¹. Avec ces chimistes, on a donc un groupe différents des collectifs techno-scientifiques identifiés en première partie. Il n'y a pas ici vraiment d'unité d'objets d'étude, ni même de lieu de recherche entre ces professeurs dont la nomination répond à d'autres critères que les seuls sujets de recherche. Néanmoins, ils se tournent préférentiellement vers des travaux liés à la pharmacochimie, dominants au XIX^e siècle. Mon hypothèse est que dans ce milieu, les fondamentaux de la chimie des sels et de la chimie organique sont des points d'ancrage et que les réflexions liées aux hautes températures et à la minéro-métallurgie ne sont pas particulièrement adoptées dans un premier temps. Le cas de Léon JOULIN, polytechnicien nommé dans l'administration des poudres à Toulouse, et rejoignant l'université pour y préparer au début des années 1870 une thèse avec Édouard FILHOL, directeur de l'École de pharmacie et de médecine, illustre cette situation. JOULIN vient chercher au laboratoire de l'ENS* une approche de voie sèche qu'il ne connaît pas, l'essentiel de la chimie à laquelle il a été confrontée jusqu'alors concernant surtout la chimie des sels (voir la page 291). Il n'est donc pas étonnant que LEMOINE, sur le plan de la production des faits, se rattache à la mécanique chimique conçue comme une généralisation de la statique des sels.

Cette situation permet également de comprendre son choix de se lancer dans l'élaboration d'une théorie. En devenant répétiteur à l'École Polytechnique dès 1866 et en menant une grosse partie de ses recherches au laboratoire de FRÉMY, il est immergé dans la vie de l'école. Or, en 1880, une importante réforme pédagogique est mise en œuvre, pour laquelle il rédige des rapports²²². L'esprit de celle-ci est d'adapter l'enseignement à celui des lycées et de les redéfinir comme programmes préparatoires aux écoles d'application. Il en résulte pour la chimie, un recentrage sur les lois générales, une modernisation de l'enseignement, notamment vis à vis de la mécanique chimique²²³, et un transfert des aspects techniques vers les écoles d'application. Inscrite dans le plus vaste mouvement de rénovation de l'enseignement supérieur après l'humiliation de 1870 face à l'Allemagne²²⁴, il est probable que cette volonté réformatrice allant dans le sens de la nécessité d'un enseignement de la chimie plus théorique se soit manifesté dès les années 1870 et que LEMOINE, impliqué dans cette école, ait commencé à ce moment à se tourner vers des réflexions de nature théorique. Son choix de se tourner vers une mécanique chimique conforme aux développements de la chimie des sels et de la loi d'action des masses apparaît alors comme naturel. Il serait beaucoup trop hasardeux pour lui de développer des formalismes dans l'optique de la dissociation à laquelle il n'a pas été formé même si, comme BERTHELOT, il peut y trouver des idées de techniques de hautes températures. Formé à une question de voie sèche par sa thèse sur les dérivés du phosphore, il peut alors aborder la question des dissociations à haute température d'une autre manière qu'à l'ENS.

En définitive, LEMOINE fait acte de création cognitive personnelle en combinant la découverte d'une technicité de voie sèche venant du laboratoire de l'ENS avec une manière de rechercher les faits rattachée à la mécanique chimique des sels et aux collectifs pharmaco-chimiques. Dans son entreprise de réflexion théorique, il reste ensuite dans cette perspective mais a les moyens de discuter les faits de voie sèche, par sa connaissance technique du sujet. Son ai-

221. Voir l'annexe F.

222. Sur l'analyse de cette réforme, voir : [KOUNELIS 1994].

223. Par exemple, un rapport du Conseil des Mines déplore que ce sujet reste cantonné aux lois de BERTHOLLET * [ibid., p. 248].

224. Ibid., p. 247.

sance avec le formalisme permet de proposer une alternative théorique sérieuse au système de la dissociation mais celle-ci procède d'une sorte de synthèse d'éléments formels existant déjà. Il en résulte que les recherches de formalisme préparant de futurs systèmes théoriques plus complets restent fortement liées aux collectifs techno-scientifiques producteurs des faits initiaux. La même constatation sera faite dans le chapitre suivant à propos de premiers formalismes inspirés par la thermodynamique pour les faits de dissociation, particulièrement développés en France dans le milieu des professeurs des Mines.

IX.2.3.4 L'exemple complémentaire d'Armand GAUTIER, issu de la Faculté de médecine

L'exemple d'Armand GAUTIER montre en complément du précédent que les travaux de DEVILLE stimulent des réflexions plus larges sur la réactivité en voie sèche mais avec un questionnement différent selon le collectif auquel appartient chaque chimiste. GAUTIER se livre à ces premières réflexions entre 1868 et 1870 qui vont ensuite rester en sommeil pour lui donner l'idée de travaux de thèse pour un plus jeune chimiste, Henri HÉLIER, à la fin du siècle²²⁵. En 1870, il signale dans le *Bulletin de la Société chimique de Paris* qu'il mène des « expériences préliminaires destinées à répondre aux questions suivantes : la température de combinaison de deux gaz est-elle invariable ? Quelle est l'influence des produits de leur réaction mutuelle ? Quelle est l'influence des impuretés ajoutées ? »²²⁶. Ces expériences concernent l'hydrogène et l'oxygène, l'oxyde de carbone et l'oxygène, le chlore et l'hydrogène, systèmes étudiés dans les années 1860 par DEVILLE mais à propos desquels GAUTIER se pose des questions assez différentes. Tout d'abord, il examine la rapidité des combinaisons. Il se demande aussi, d'après la citation qui précède, si les produits ont une influence, c'est-à-dire, s'ils peuvent exercer une action contraire et enfin examine le rôle des impuretés, cas très peu envisagé dans les travaux de dissociation. Fils d'un médecin exerçant dans la région de Montpellier puis Narbonne, GAUTIER, titulaire d'une thèse de médecine depuis 1862 obtenue à Montpellier, entre au laboratoire de WURTZ et y prépare une thèse soutenue en 1869, *Les nitriles des acides gras*, tout en obtenant l'agrégation de pharmacologie²²⁷. DEVILLE le recrute alors comme sous-directeur du laboratoire d'enseignement de chimie organique appliqué à la physiologie rattaché à l'EPHE* dirigé dans les faits par SCHÜTZENBERGER (voir la page 254). Il y a donc à ce moment un passage de GAUTIER dans l'environnement de DEVILLE qui explique ces travaux. C'est ce que confirme Henri HÉLIER dans l'introduction de sa thèse de 1896, *Recherches sur les combinaisons gazeuses*, concernant l'étude des équilibres dans une optique thermodynamique en indiquant que GAUTIER voulait en 1868 « apprécier l'affinité réciproque des gaz en cherchant à les combiner à des températures assez basses pour que la mesure des vitesses de réaction fût possible ». La présentation des résultats à DEVILLE, « dont il dirigeait le laboratoire », avait conduit à la réponse : « c'est la dissociation ! »²²⁸. Je n'ai pas retrouvé de détails techniques

225. [HÉLIER 1896] et extraits dans [HÉLIER 1897a] et [HÉLIER 1897b]. Ces travaux postérieurs à la période étudiée ici ont recours à la thermodynamique dans un contexte de grandes avancées théoriques propre aux années 1890.

226. A. GAUTIER 1870, p. 1.

227. GAUTIER entame des études de chimie et de médecine à Montpellier en 1856. Il a auparavant préparé le concours d'entrée à l'École Polytechnique mais y a renoncé en raison d'une affection oculaire. Après sa thèse de médecine sur les eaux potables en 1862, il prépare à Paris une licence ès sciences physiques obtenue en 1864 en fréquentant plusieurs établissements : Collège de France, EMP* (en tant qu'élève libre) et Sorbonne. Sur GAUTIER : [FOURNIER 2008].

228. HÉLIER 1896, p. 4.

de ces expériences. Il est probable que l'observation de la rapidité n'était pas en 1870 très précise. Ainsi, d'après HÉLIER, GAUTIER abandonne ces recherches tout en gardant l'espoir de les redévelopper plus tard, ce qu'il fera justement en proposant à HÉLIER des travaux de thèse dans les années 1890 au laboratoire de la faculté de médecine de Paris où il a remplacé WURTZ en 1884²²⁹. Élu à l'Académie de médecine en 1879, GAUTIER est donc un chimiste évoluant dans le collectif de la médecine et de la pharmacie à la manière de WURTZ mais participe à la circulation de quelques problématiques de recherches issues des travaux de voie sèche de DEVILLE. Il assure une sorte de transmission de ces problématiques à l'un de ses élèves dans les années 1890, qui à son tour reprend la question, mais d'un point de vue thermodynamique cette fois. Le cas de cet élève, HÉLIER, montre que les chimistes ne sont pas enfermés dans des manières de raisonner et qu'avec l'apparition de théories plus complètes à la fin des années 1880, les objets d'études sont redistribués dans des cadres différents de ceux des années 1870 (voir la page 386).

IX.2.3.5 Conclusion : la théorie de l'action inverse, rivale de la dissociation

Finale­ment, à travers les trois exemples de FRIEDEL, LEMOINE et GAUTIER, il ressort que les éléments de contingence des idées scientifiques identifiés en première partie ne disparaissent pas complètement, même si les objets d'étude prennent progressivement une autonomie vis-à-vis de leur origine technique. La partition des travaux de mécanique chimique entre groupes de pharmaco-chimistes et groupes de minéro-métallurgistes de haute température se référant à deux cadres conceptuels différents persiste pour de nombreuses années encore. Par ailleurs, avec le cas de LEMOINE, se fait jour la question du formalisme. En ordonnant et en approfondissant des éléments mathématiques et les concepts de réaction simple et de milieux homogène ou hétérogène empruntés à la chimie des sels pour des faits de voie sèche, il leur donne une nouvelle dimension. Ces derniers deviennent en effet des observations confrontables à, ou vérifiables par, des équations algébriques. Le résultat est de deux ordres. D'une part, les concepts sont retravaillés et leur relation à l'expérience est redéfinie. D'autre part, une interprétation théorique de l'équilibre chimique, qu'il ait lieu en voie sèche ou en présence de solvants liquides, se constitue. Un pan entier de la mécanique chimique, aussi bien en voie sèche qu'en voie humide, entre alors dans une activité consistant à confronter les expériences à des formalismes mathématiques ou des représentations graphiques, soit pour affiner ces derniers, soit pour déterminer des constantes. La *loi d'action des masses** se présente alors comme une loi formelle, exprimée algébriquement, en comparaison de sa rivale, la « loi des tensions fixes ». L'importance de ce changement conduit à un dernier chapitre montrant qu'en concurrence de ce formalisme de l'action inverse, se développe dès 1870, dans la continuité des travaux de dissociation en voie sèche, un autre système formel fondé sur la thermodynamique et proposant une interprétation théorique de l'équilibre différente.

229. [FOURNIER 2008, p. 212]. D'après HÉLIER, le progrès constant de l'appareillage permet à GAUTIER d'envisager un programme plus ambitieux pour ces recherches reprises dès son retour à la Faculté de médecine en 1875. Après la guerre de 1870 il a été incorporé comme « chirurgien aide major » puis nommé au Laboratoire de la poudre et des explosifs avec JUNGFLÉISCH. Il est ensuite placé par WURTZ sous-directeur du laboratoire de chimie biologique de la Faculté de médecine en 1875 [ibid., p. 212]. Sa carrière se déroule par la suite à la faculté de médecine : maître de conférences en 1878, chef de travaux pratiques en 1880 en remplacement d'Edmond WILLM (1833–1910) [ibid., p. 212] puis successeur de WURTZ à sa mort en 1884 en tant que professeur de chimie médicale jusqu'en 1912.



Oppositions entre formalismes mathématiques de « l'action inverse » et thermodynamique à propos des équilibres en voie sèche. Perspective internationale

Le chapitre précédent montre qu'à la fin des années 1870, la question d'un formalisme pour la mécanique chimique se pose. En France, Georges LEMOINE par exemple se montre réservé par rapport à un deuxième type de recherche formelle basée sur la thermodynamique qui va apparaître comme adaptée au cadre conceptuel de la dissociation. Cette opposition entre formalismes a des conséquences positives. Elle permet premièrement de résoudre des controverses et conduit deuxièmement à un accord sur la forme de quelques équations, dont la loi d'action des masses, même s'ils reposent sur deux interprétations différentes. Ce dernier chapitre va montrer comment le formalisme thermodynamique s'adapte à la chimie par l'intermédiaire des faits et des appareils de dissociation puis comment il se développe de manière concurrente à celui de l'action inverse. Les lois expérimentales de la dissociation, dont la *loi des tensions fixes*, prennent alors un sens théorique proposant une autre interprétation de la *loi d'action des masses*.

X.1 La jonction entre faits de dissociation et théorie thermodynamique : en France, une réalisation principale de professeurs et ingénieurs des Mines stimulée par des travaux allemands (1870-1883)

Dans la foulée des faits regroupés autour de la *loi des tensions fixes**, commence un travail de jonction entre les faits et la *mécanique de la chaleur*. En France, il est principalement mené

par le milieu des professeurs et ingénieurs des Mines qui ont au préalable adopté rapidement la dissociation, ses concepts et ses techniques. Dans l'ensemble, ce sont de bons mathématiciens, surtout lorsqu'ils ont issus du Corps, ayant été formés à l'École Polytechnique¹, d'où leur aptitude à faire des liens avec les théories mécaniques de la chaleur. Leurs travaux suivent deux voies, d'abord, celle des mélanges de gaz dissociés, dans les fours ou les flammes, puis celle de l'analogie avec le changement d'état sur la base de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

X.1.1 L'intérêt des professeurs et ingénieurs des Mines pour la dissociation

X.1.1.1 Les échanges entre le laboratoire de l'ENS et le manufacturier-chercheur Louis CAILLETET

L'interaction en 1864 entre DEVILLE et Louis CAILLETET à propos d'un problème de soufflures apparaissant sur des tôles à la sortie d'un laminoir a été évoquée en page 162. Ancien auditeur libre à l'EMP puis appelé à seconder son père en 1856 à la direction des Forges de Chênecières et de Villotte en Bourgogne, Louis CAILLETET a auparavant publié de premiers travaux sur le *puddlage**² dans le *Bulletin de la société minérale*, revue dont le rôle dans la diffusion des travaux minéro-métallurgiques en France à cette époque est essentiel. CAILLETET attribue ces « soufflures » à la pénétration des gaz de foyer dans la masse du fer par une explication s'inspirant des observations de DEVILLE et TROOST sur la perméabilité du fer à certains gaz à haute température³. L'apparition « d'ampoules » sur l'acier obtenu par *cémentation** peut alors aussi être expliquée. DEVILLE exprime un intérêt pour ces travaux dans un échange à l'Académie des sciences en 1864. Les résultats du laboratoire de l'ENS* sont donc bien connus des métallurgistes au milieu des années 1860, ce que confirme une deuxième série d'études de CAILLETET concernant cette fois l'analyse des gaz de foyers métallurgiques du haut-fourneau de Villotte, publiées en 1866 dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* : « De la dissociation des gaz dans les foyers métallurgiques »⁴. CAILLETET y reprend un type d'expérience déjà tenté par EBELMEN entre 1838 et 1844 consistant à prélever les gaz de hauts fourneaux pour les analyser. Mais il considère que ces derniers n'étaient pas refroidis suffisamment rapidement pour que les résultats soient fiables. EBELMEN ne pouvait « soupçonner les étranges phénomènes de la dissociation » et comprendre que, dans le cas d'un refroidissement lent, des composés se reforment « aux dépens des gaz primitivement dissociés »⁵. L'appareil est constitué d'un tube préleveur de gaz en cuivre très fin⁶ engagé dans un second tube en U plus large. De l'eau froide circule en permanence dans l'espace annulaire. Le tube préleveur aboutit à un flacon, lui-même connecté à un second par un tube souple en caoutchouc. Le mouvement vertical alternatif du deuxième flacon permet de créer un phénomène d'aspiration du gaz par déplacement d'une masse d'eau de l'un à l'autre. Un robinet à trois voies modifie la circulation de gaz, soit dans le sens d'une aspiration, soit dans le sens du transvasement dans un

1. Voir la page 90 pour une explication sur la structure des écoles des Mines.

2. [CHEVENARD 1957, p. 51]. Cette allocution en hommage à CAILLETET de Pierre CHEVENARD est la seule que j'aie trouvée pour des données biographiques.

3. [CAILLETET 1864, p. 327].

4. CAILLETET 1866.

5. *Ibid.*, p. 895.

6. Un demi-millimètre de diamètre.

autre contenant⁷. Ce système d'aspiration rappelle donc fortement le principe de la [pompe de GEISSLER *](#) (voir la page 259). Il est remarquable de retrouver des formes techniques analogues d'une part aux tubes chaud et froid de DEVILLE et au système de prélèvement de gaz du dard de chalumeau, et d'autre part, à la machine à vide de GEISSLER devenue usuelle au laboratoire de l'ENS, car cela traduit la circulation de techniques en même temps que des concepts.

Nouvelle illustration du lien entre CAILLETET et le laboratoire de l'ENS, DEVILLE intervient à l'Académie des sciences pour dire tout le bien qu'il pense de ces études, « en concordance parfaite avec ceux qu'[il a] obtenus sur des gaz purs »⁸. CAILLETET, ancien élève de l'EMP*, métallurgiste praticien, conduit donc, à la forge, des expériences de dissociation chimique, avec des moyens manufacturiers, qui répondent à ceux de DEVILLE et qui ont toute leur place à l'Académie des sciences. Il poursuivra son activité de manufacturier-chercheur par d'autres travaux en relation avec l'influence de la pression sur les réactions (voir la page 265) et surtout, sur la liquéfaction des gaz entre 1870 et 1877, salués par BERTHELOT et reproduits pour une partie au laboratoire de l'ENS* lors des réunions dominicales⁹.

X.1.1.2 La circulation du concept de dissociation dans les cours de métallurgie de GRUNER et le *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*

En raison de son adéquation aux études sur les flammes et aux situations métallurgiques, le cadre conceptuel de la dissociation est rapidement adopté dans le milieu des ingénieurs et professeurs des Mines. Les travaux de trois professeurs des mines, GRUNER, VICAIRE et MAL-LARD, ayant des carrières partagées entre l'EMSE* et l'EMP*, montrent une circulation du cadre conceptuel de la dissociation dès la fin des années 1860. Réciproquement, il faut rappeler que le laboratoire de l'ENS* reste présent sur les questions métallurgiques comme en témoignent des études de TROOST et HAUTEFEUILLE, sur le manganèse dans l'acier que cite Alexandre POURCEL (1841–1934), ingénieur de l'EMSE*, dans ses travaux sur les boursouffures sur l'acier obtenu au [four MARTIN *](#) décrits en 1876¹⁰. Une des publications de DEVILLE sur l'oxydation du fer en 1870 (voir la page 288) montre également une réflexion métallurgique¹¹.

Emmanuel-Louis GRUNER (1809–1883), ingénieur du Corps des Mines, nommé à l'EMSE* en 1835, en prend la direction de 1852 à 1857¹². Il est nommé professeur de métallurgie à l'EMP* à partir de 1858 et publie entre 1875 et 1878 un traité de métallurgie, synthèse de ses travaux et de son cours¹³. Ses recherches portent sur la sidérurgie, le haut-fourneau et la déphosphoration de la fonte au [convertisseur BESSEMER *](#). Son traité cite DEVILLE, DEBRAY et fait référence à la dissociation. Dans les deux tomes, le terme « dissociation » est en effet utilisé une vingtaine de fois, DEVILLE est cité quinze fois et DEBRAY, cinq. Ces citations apparaissent à propos des températures de combustion, du chauffage de fours à réverbère SIEMENS, de la

7. CAILLETET 1866, p. 891-892.

8. Voir la page 896 à la suite de l'article de CAILLETET [ibid.].

9. Ces travaux sont décrits dans [CHEVENARD 1957, p. 51-53]. Une expérience sur l'oxygène est reproduite à l'ENS le 16 décembre 1877.

10. Sur POURCEL : [MAGNINY 1925]. J'ai évoqué cette réputation en métallurgie du laboratoire de l'ENS (voir la page 256). Un autre article montre bien l'orientation métallurgiques des travaux de TROOST et HAUTEFEUILLE : [TROOST et HAUTEFEUILLE 1870, p. 255].

11. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1870c, p. 1204.

12. Sur GRUNER : [AGUILLON 1889, p. 627], [DE NERVILLE et al. 1883].

13. Référence du traité : [GRUNER 1875-1878]. Voir, à propos de ce traité : [AGUILLON 1889, p. 627].

composition de gaz, des mélanges monoxyde/dioxyde de carbone, des matériaux réfractaires, de la réduction d'oxydes de fer, de l'affinage par fusion ou de l'affinage au gaz oxydrique. On retrouve donc une référence claire au type de mécanique chimique qui se développe au laboratoire de l'ENS. D'ailleurs en 1871, GRUNER étudie l'action du monoxyde de carbone sur le fer et ses oxydes en reprenant des observations de Frédéric MARGUERITTE de 1865 et reproduites par DEVILLE à son laboratoire ¹⁴.

D'autres recherches ayant recours au concept de dissociation menées ou commentées par des professeurs des Mines figurent dans le *Bulletin de la Société de l'industrie minérale (SIM)**. Fondée en 1854 par GRUNER, cette société vise à une reconnaissance des compétences spécifiques des élèves sortant de l'EMSE* et à servir de moyen de discussion technique et scientifique réunissant tous les professionnels de la mine ¹⁵. On trouve par exemple dans le *Bulletin* des travaux étrangers commentés par des ingénieurs des mines faisant référence à la dissociation ¹⁶. En 1867-1868, le professeur VICAIRE y publie également un article sur la combustion ayant recours à la dissociation, « Sur l'emploi des combustibles inférieurs dans la métallurgie du fer et spécialement sur le four à sciure de bois de M. F. Lundin » ¹⁷. Le *Bulletin* témoigne donc de plusieurs réflexions sur les flammes et les gaz à haute température incorporant la dissociation, dans une optique très proche de celle de CAILLETET. C'est donc qu'il y a eu, à ce moment, une adoption rapide de ce cadre conceptuel dans un milieu industriel dont les pratiques lui avaient par ailleurs donné naissance.

X.1.1.3 Les études sur les flammes et la dissociation

Eugène VICAIRE, ingénieur du Corps des Mines, professeur de chimie et de métallurgie à l'EMSE* de 1862 à 1875 est un exemple illustrant l'intérêt pour les flammes du point de vue de la dissociation ¹⁸. On en trouve la trace dès 1868 dans le *Bulletin de la Société de l'industrie minérale* dans l'étude sur l'emploi de combustibles inférieurs citée ci-avant ¹⁹ ou dans un autre article de 1876 sur la distribution de la chaleur dans les hauts-fourneaux, ce dernier faisant également référence à CAILLETET ²⁰. Une réflexion théorique est ensuite exposée dans un mémoire très complet publié dans les *Annales de chimie et de physique* en 1870 dans lequel VICAIRE développe et souligne l'intérêt de l'idée de Deville tout en critiquant des travaux de BUNSEN sur la combustion ²¹. VICAIRE joue ainsi le rôle d'un intermédiaire entre revues de métallurgie et de chimie. Le phénomène de dissociation lui permet d'expliquer pourquoi combustible et comburant ne se combinent que partiellement dans une flamme et la connaissance numérique du phénomène conduit à un calcul des températures de flamme. Sa démarche est mathématique et très minutieuse, présentant une démonstration à l'aide de deux équations représentées par des

14. Sur MARGUERITTE : [TROOST p. d.]. J'ai parlé de ces expériences dans lesquelles il a par ailleurs utilisé les tubes imperméables vernissés mis au point par DEVILLE en page 162.

15. GARÇON 2004, p. sqq. 246.

16. Par exemple : sur un problème de conversion de dioxyde de carbone en monoxyde de carbone : [F. GAUTIER 1873, p. 518]. L'auteur, F. GAUTIER est ingénieur aux forges de Terrenoire. Voir aussi : [HENRY 1875, p. 51]. FRITSCH, vraisemblablement capitaine du génie, fait intervenir la dissociation pour comparer l'effet explosif d'une poudre et celui du chlorure d'azote.

17. VICAIRE 1867.

18. Il est nommé ensuite ingénieur chargé du contrôle de l'exploitation du premier arrondissement du réseau de chemins de fer du Nord [D'OCAGNE 1901].

19. VICAIRE 1867, p. 663.

20. VICAIRE 1876, p. 659-660, note de bas de page.

21. [VICAIRE 1870]. Je reviens sur cette étude théorique importante en page 353.

courbes dont l'une représente la « fraction non combinée » des gaz de combustion²² et l'autre, la « tension de dissociation »²³, toutes deux en fonction de la température. Le but est de lier température de combustion, température initiale du mélange, humidité et pression de dissociation, par exemple dans le cas de la flamme oxygène/hydrogène. La maîtrise mathématique de cette publication correspond à celle d'un « X-mine », ingénieur du corps passé par l'École polytechnique. Le cas de la flamme est quant à lui un exemple d'objet intéressant ces professeurs des Mines et associant problèmes techniques, mathématisation et recherche de conclusions générales intéressantes la chimie²⁴.

On trouve enfin une utilisation du concept de dissociation dans les études sur le grisou du début des années 1880 de François-Ernest MALLARD (1833–1894) et Henry LE CHATELIER²⁵. Dans cette recherche, le premier forme le second à une approche mêlant problématique technique et scientifique²⁶. MALLARD, ancien élève de l'EMP*, est professeur à l'EMSE* à partir de 1859 puis professeur de minéralogie à l'EMP en 1872. D'après les repères biographiques, VICAIRE, MALLARD et GRUNER se sont côtoyés à Saint-Etienne. D'une génération suivante, Henry LE CHATELIER est ingénieur X-mines, suivant en ce sens l'exemple familial²⁷. J'ai évoqué la présence d'Henry, adolescent, avec son père Louis aux réunions dominicales organisées par DEVILLE au laboratoire de l'ENS (voir la page 128). Familier des travaux de l'ENS, il est nommé depuis 1877 en remplacement d'Adolphe CARNOT (1839–1920) sur la chaire de chimie générale et adjoint à la direction du laboratoire et du bureau des essais à l'EMP*²⁸. MALLARD avait commencé à aborder le sujet des lampes de sûreté en 1863 à Saint-Etienne dans le cadre des travaux de la SIM*²⁹ car la lampe DAVY* est soupçonnée depuis les années 1840 de ne pas être totalement infaillible. Dans des recherches ultérieures débutées en 1873 et conduites à Paris, il a montré que la connaissance des températures d'inflammation et de combustion est nécessaire au calcul de la vitesse de propagation de la flamme³⁰. Les études pour la sous-commission sont dans la continuité de ces premiers travaux et portent sur les températures d'inflammation, les vitesses de propagation de flamme et les pressions atteintes

22. *Ibid.*, p. 120.

23. *Ibid.*, p. 123.

24. VICAIRE propose par exemple deux moyens d'obtenir des courbes de dissociation. D'une part en combinant ces équations et la mesure de la température de flamme, ou alors par observation de son refroidissement [*ibid.*, p. 128-129].

25. Les travaux de MALLARD et LE CHATELIER font suite à l'augmentation des explosions mortelles dans les mines, notamment celle du puits Jabin à Saint-Etienne le 4 février 1876, après laquelle une proposition de loi pour la création d'une commission parlementaire d'étude de prévention du risque est déposée le 31 mars 1876 par le député et professeur de physiologie à la Sorbonne Paul BERT (1833–1886). Le grisou est majoritairement composé de méthane ce qui en fait un combustible explosif. La commission est constituée le 8 janvier 1878 et comporte sept ingénieurs des mines dont G. DAUBRÉE, qui en sera président. Plusieurs sous-commissions sont ensuite créées, dont une sur les lampes de sûreté. Les travaux sont confiés à MALLARD assisté de LE CHATELIER. Voir : [LETTÉ 1999, p. 95].

26. *Ibid.*, p. 114-115.

27. Son père, Louis, est également ingénieur du Corps et a collaboré, nous l'avons vu, avec DEVILLE sur l'aluminium (voir la page 64). Son beau-père est polytechnicien, ingénieur des ponts et chaussées et son grand-père maternel, Pierre DURAND est un ami de Louis VICAT, également polytechnicien et ingénieur des ponts et chaussées, inventeur dans les années 1810 de techniques de fabrication de ciments et chaux artificielles [LETTÉ 2004, p. 69, 70, 75].

28. Pour des biographie de H. LE CHATELIER, voir la thèse [LETTÉ 1999], ainsi que l'ouvrage [LETTÉ 2004]. Voir aussi les notices nécrologiques : [PASCAL 1937], [CHAUDRON et DUBRISAY 1937], [PERRIN et al. 1937].

29. LETTÉ 1999, p. 96-98.

30. *Ibid.*, p. 100.

lors de l'explosion³¹. Ce troisième thème nécessite d'étudier les températures de combustion et la loi de refroidissement des gaz avec pour conséquence la détermination de capacités thermiques à haute température. La dissociation est alors incorporée dans les raisonnements pour arriver à l'interprétation complète des phénomènes³². Tous ces exemples montrent l'existence d'une forme de recherche en prise avec les problèmes de mécanique chimique et commune aux professeurs des mines et au laboratoire de l'ENS.

X.1.2 La théorie de la flamme de VICAIRE et le travail de mathématisation des concepts en découlant (1870)

Ces recherches sur les flammes ont une dimension théorique, avec VICAIRE notamment, et ont des conséquences sur le cadre conceptuel de la dissociation à partir des années 1870.

X.1.2.1 La tension de dissociation comme fonction mathématique

Dans son « Mémoire sur la température des flammes et la dissociation »³³, VICAIRE procède à une clarification des concepts de *tension* et d'*état dissocié* grâce à la mathématisation. Concernant la tension de dissociation, il reprend une formule qu'avait donnée DEVILLE à propos des flammes mais fait un choix de définition qui lève l'ambiguïté que l'on retrouvait chez ce dernier³⁴. Le but étant en effet de donner un système de représentation graphique destiné à déterminer les températures de flammes, il donne une définition en terme de fonction mathématique. Dans le cas d'un mélange initial d'oxygène et d'hydrogène à équivalents égaux, qui correspond donc à la situation d'un chalumeau oxyhydrique, il commence par définir la « fraction d'eau non combinée » par rapport à la masse du mélange initial, cette dernière étant appelée « masse unitaire de référence ». Il nomme cette fraction non combinée k ³⁵ puis exprime ce paramètre en fonction de la chaleur libérée lors de la combinaison et les capacités thermiques des différents gaz³⁶. Il s'agit d'une formule dérivée de celle donnée par DEVILLE dans ses « Leçons sur la dissociation » mais VICAIRE l'exploite beaucoup plus sur le plan mathématique pour cerner les rôles de la température initiale des gaz et de la présence d'humidité. Ce qu'il appelle « tension de dissociation » est ensuite défini comme la fraction d'une masse d'eau susceptible de se décomposer à une température donnée, la pression totale étant supposée constante. Il la note u ³⁷. La suite de son raisonnement consiste ensuite à tracer u et k en fonction de la température et à écrire que l'égalité entre les deux correspond au régime de fonctionnement de la flamme. Ces courbes sont reproduites en figure X.1. Elles représentent la fraction k , courbes décroissantes (courbe (ab) par exemple), et la « tension » u , courbe croissante (courbe (cd) par exemple), en fonction de la température t . Plusieurs cas sont envisagés, correspondant à des

31. Le bilan complet de ces travaux paraît dans les *Annales des Mines* [MALLARD et LE CHATELIER 1883, p. 274].

32. *Ibid.*, p. 379.

33. VICAIRE 1870.

34. Voir les pages 140, 149 et 167.

35. VICAIRE 1870, p. 120.

36. Dans le cas où les gaz sont supposés être à 0°, cette équation prend la forme : $k = \frac{P-c't}{P+(c-c')t}$ où t désigne la température, P la chaleur de combustion (corrigée si le gaz produit est condensable comme la vapeur d'eau), et c et c' les chaleurs spécifiques du mélange et de la vapeur d'eau [*ibid.*, p. 122].

37. *Ibid.*, p. 123.

températures initiales de gaz variables et à des mélanges contenant une humidité initiale importante. VICAIRE fait donc le choix de définir le terme *tension* comme la fraction dissociée d'une masse totale tandis que DEVILLE multipliait cette grandeur par la pression totale en pensant trouver la « pression des gaz dissociés ». Mais nous avons vu que le résultat de ce calcul ne peut pas correspondre à une pression véritablement mesurable (voir la page 149). Ce choix nécessaire à la mathématisation gomme l'ambiguïté de la définition de la *tension de dissociation* dans les « Leçon sur la dissociation » de DEVILLE (voir la page 140), qui devient alors une fonction mathématique clairement définie.

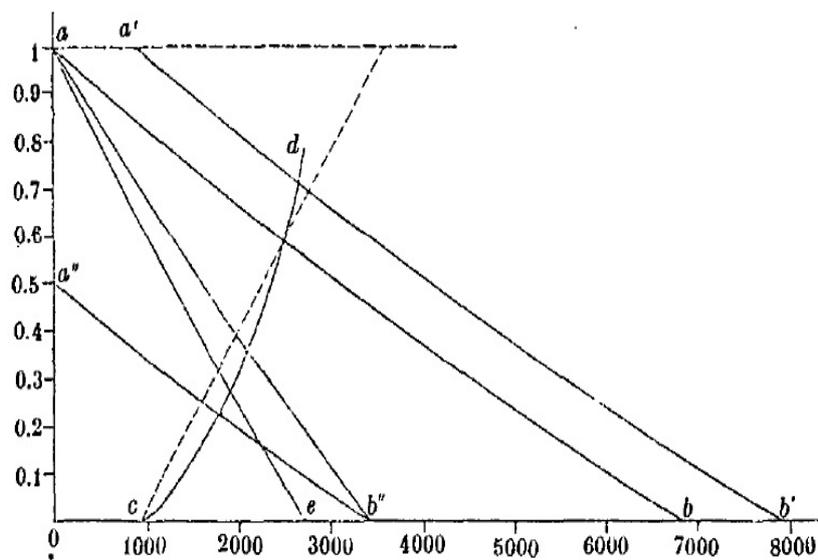


FIGURE X.1 – Courbes de VICAIRE pour la détermination des températures de flammes (1870) [VICAIRE 1870, p. 128]

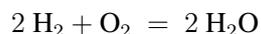
Dans le cas d'un mélange constitué d'oxygène, d'hydrogène et d'eau (correspondant à de l'humidité), VICAIRE prend pour le calcul du paramètre k une masse unitaire de référence égale à la « masse de gaz tonnant », c'est-à-dire la masse d'oxygène et d'hydrogène à équivalents égaux, plus la masse d'eau (voir la figure X.2)³⁸. Les raisonnements consistent encore à égaliser le paramètre k à la « tension de dissociation » u . La courbe (a''b'') correspond à un cas de ce type (voir la figure X.1). le point d'intersection étant à plus basse température, on peut en déduire que la flamme est moins chaude.

X.1.2.2 Mathématisation de la réponse des appareils et interprétation formelle des phénomènes

Cette mathématisation établit une égalité entre *tension de dissociation* et fraction des gaz non combinés dans une masse totale d'eau et de gaz tonnant. Sur le plan formel, il faut d'abord constater que ce paramètre n'est pas le même que ceux définis dans les études basées sur l'action inverse (voir celles de FRIEDEL en page 313 et de LEMOINE en page 338). FRIEDEL utilise un taux d'avancement (rapport d'une quantité ayant réagi sur la quantité de départ) et LEMOINE également, tout en ayant recours à la concentration massique d'un gaz. VICAIRE cherche pour

38. Voir : [ibid., p. 127]. Pour un mélange contenant en plus d'autre gaz, les mêmes paramètres sont définis [ibid., p. 132].

Prenons une masse de 16 grammes de dioxygène (0,5 mol) et 2 grammes de dihydrogène (1 mol). Une combinaison à 50% donnerait 0,5 moles d'eau, soit 9 grammes et laisserait 0,5 moles de dihydrogène (1 gramme) et 0,25 moles de dioxygène (8 grammes), la réaction chimique étant :



Pour VICAIRE le facteur k , fraction des gaz non combinés, est donc égal à 0,5. Rappelons par le raisonnement déjà conduit à propos de la définition de DEVILLE que cette « tension » ne correspond pas à la vraie somme des pressions des gaz dissociés, ou non combinés. La fraction molaire de gaz dissociés dans le mélange final est égale à $\frac{0,5+0,25}{0,5+0,5+0,25} = 0,6$. Si le mélange est à 760 mmHg, la somme des pressions des gaz dissociés représente donc $0,6 \times 760 = 456$ mmHg, et non pas la moitié de la pression atmosphérique. Cependant, en dépit d'un nom trompeur, ce paramètre représente l'état du mélange.

Dans le cas de la présence d'humidité, prenons maintenant cette même masse de gaz tonnant qui se combinerait à nouveau à hauteur de 50%, mélangée à 6 grammes d'eau (représentant par exemple une humidité dans le mélange de gaz tonnant). VICAIRE définit k comme la masse de gaz tonnant non combinée par rapport à la masse totale de départ, par exemple ici : $k = \frac{9}{18+6} = 0,36$.

FIGURE X.2 – Une explication du calcul de la « fraction non combinée » par VICAIRE en 1870 par un raisonnement chimique actuel

sa part à décrire l'état de décomposition pris par un mélange d'eau, de dihydrogène et de dioxygène. Les choix mathématiques sont donc différents mais dans tous ces cas, ils rendent confrontables les points de vue par l'intermédiaire des relations algébriques et des mesures.

L'utilisation graphique de la tension de dissociation permet aussi à VICAIRE de tenir des raisonnements sur l'influence de la pression totale sur une flamme. Comme selon lui, la fonction de dissociation ($u(t)$) dépend de la pression totale³⁹, le raisonnement graphique précédent conduit à la conclusion que la fraction dissociée dans la flamme varie avec la pression puisque le point d'intersection entre k et u est modifié. C'est aussi ce que montre DEVILLE par des expériences de la fin des années 1860 sur les flammes à haute pression : plus celle-ci est élevée, plus la température de flamme est forte, et donc, plus les gaz se sont combinés⁴⁰. Ce mécanisme de réponse entre une représentation graphique, une expérience donnant une température de flamme et l'hypothèse théorique selon laquelle les fonctions $u(t)$ doivent dépendre de la pression montre que le choix de définition de VICAIRE, qui pourrait être considéré comme arbitraire -L. FLECK dirait que c'est une « connexion active »⁴¹- entraîne une confrontation à la réponse expérimentale -pour FLECK, une « connexion passive »- suscitant à nouveau une hypothèse théorique. Le travail théorique de VICAIRE en relation avec d'autres travaux consiste donc à créer de premiers liens logiques contrôlés par d'autres liens logiques imposés par l'expérience. De nouvelles hypothèses sont alors émises, déclenchant d'autres expériences. Pour FLECK, le nombre des éléments actifs et des éléments passifs augmente avec l'histoire d'un domaine scientifique⁴². Cela conduit à affiner les définitions, qui par ailleurs ne sont jamais complètement arbitraires. Par exemple, la première idée de DEVILLE de définir la tension de dissociation en multipliant la fraction dissociée par la pression totale ne tient plus puisque la

39. VICAIRE 1870, p. 134-135.

40. Voir l'utilisation du laboratoire haute pression par DEVILLE en 1870 (voir la page 264).

41. FLECK 1935 (trad. 2008), p. 21-24, 145-147.

42. *Ibid.*, p. 147.

grandeur obtenue n'est pas mesurable en tant que pression. VICAIRE décide donc d'en rester à la manipulation mathématique de la fraction des gaz non combinés dans un mélange.

X.1.2.3 Une formulation plus explicite que chez DEVILLE

VICAIRE fait aussi l'effort de discuter un autre point. Dans le cas de la combustion du monoxyde de carbone avec l'oxygène, cas pris comme objet d'étude par DEVILLE en 1865, il indique que « la question se complique par la dissociation que [le monoxyde de carbone] peut lui-même subir ». En effet contrairement à la flamme hydrogène/oxygène ou chlore/hydrogène, le combustible est ici un corps composé. J'ai relevé cette ambiguïté à propos des travaux de DEVILLE qui, lui ne discute pas cette question. De même DEBRAY ne discute pas le fait de considérer le dioxyde de carbone comme un produit de dissociation d'un carbonate (voir la page 266). VICAIRE, quant à lui, affirme que le monoxyde de carbone ne manifeste qu'une faible tension de dissociation à de hautes températures et n'est donc pas séparé en éléments simples dans la flamme. Par conséquent, une loi commune s'applique à l'eau dissociable en oxygène et hydrogène et au dioxyde de carbone donnant de l'oxygène et du monoxyde de carbone⁴³.

Dans ces réflexions sur les flammes, VICAIRE, minutieux sur le plan des définitions et de la mathématisation des raisonnements, arrive à dégager la signification profonde de l'approche des *états dissociés*. On trouve une explication dans une publication de 1868 parue dans le *Bulletin de la SIM**. La dissociation est une décomposition « qui n'est pas persistante mais qui disparaît dans le refroidissement, avec la cause qui l'avait produite », c'est-à-dire la « chaleur », ou plutôt, l'augmentation de température. Ce n'est pas la même chose, nous dit-il, que des cas de décompositions qui persistent une fois le refroidissement opéré⁴⁴. Il cite ensuite les deux principaux moyens de saisir l'état dissocié, soit une paroi poreuse, soit un refroidissement brutal qui bloque la recombinaison, qui sont finalement les moyens mis en œuvre par DEVILLE⁴⁵. L'autre différence essentielle pour lui est que la décomposition peut exiger un temps plus ou moins long. La température « n'influe que sur la rapidité et non sur le degré de la décomposition » alors que pour la dissociation, la température détermine le « rapport du poids des éléments dissociés au poids total de la matière ». Ce rapport est la *tension de dissociation*⁴⁶. Voilà donc très clairement expliqué le cadre conceptuel de la dissociation : la matière prend des états dissociés à haute température puis ce sont d'autres circonstances physiques qui retirent les éléments de cet état permettant éventuellement des recombinaisons. La flamme quant à elle correspond à un cas où les réactifs de départ sont séparés l'un de l'autre puis se combinent partiellement en libérant de la chaleur conformément à l'état dissocié dans lequel devrait se trouver le produit de la combinaison. On retrouve exactement la même approche que celle de DEVILLE avec cependant des liens plus explicites entre les arguments, guidés par la volonté de mathématiser le cas d'une flamme, objet d'intérêt technique et scientifique⁴⁷.

En définitive, il faut constater la simultanéité de ce type de réflexion sur la définition de la

43. VICAIRE 1870, p. 135.

44. VICAIRE 1867, p. 674.

45. Voir l'analyse des montages de dissociation à partir de la page 129.

46. VICAIRE 1870, p. 675-676.

47. Son article de 1868, comportant une longue explication sur l'état dissocié paru dans le *Bulletin de la SIM** s'intitule « Sur l'emploi des combustibles inférieurs dans la métallurgie du fer et spécialement sur le four à sciure de bois de M. F. LUNDIN » [VICAIRE 1867].

tension de dissociation et les remises en ordre des résultats d'expériences de l'ENS relativement à ce concept⁴⁸. Les travaux du groupe formé par les professeurs des Mines provoquent donc des changements dans ceux des chimistes de l'ENS, qui ne sont donc pas cloîtrés dans une approche qu'ils ne devraient qu'à eux-mêmes. Dans le domaine des températures de flammes, l'activité s'en trouve également relancée à l'ENS par l'appareil à haute pression dont DEVILLE fait l'acquisition en 1869 (voir la page 264).

X.1.3 L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON comme début d'une interprétation thermodynamique des faits

X.1.3.1 La démonstration de l'ingénieur des Mines Henri PESLIN (1871)

Le milieu des ingénieurs des Mines est caractérisé par une bonne connaissance de la thermodynamique. Il n'est donc pas surprenant de voir arriver des réflexions théoriques sur la dissociation associées à la mécanique de la chaleur par cette partie du collectif minéro-métallurgique. En 1871, un ingénieur des Mines, Henri PESLIN (1836–1907)⁴⁹, fait paraître dans les *Annales de chimie et de physique*, « Sur les lois des tensions de dissociation des composés chimiques », l'un des premiers mémoire en France sur l'application de la « formule de CLAPEYRON » à la dissociation du carbonate de calcium⁵⁰. Dans le cas des changements d'état comme une vaporisation par exemple, cette formule traduit le lien entre chaleur et courbe de pression en fonction de la température. L'idée est donc de chercher une relation analogue pour la dissociation en raison de la similitude des courbe de pression de dissociation dans le cas d'un solide libérant un gaz et de pression de vapeur saturante⁵¹. La suite va montrer que son idée n'est pas isolée. PESLIN débute sa publication en indiquant vouloir incorporer la dissociation à la théorie mécanique de la chaleur et en affirmant l'originalité de sa démarche, différente de celle des « chimistes » :

Les chimistes qui ont étudié les lois suivant lesquelles varie avec la température la tension de dissociation des composés chimiques ont reconnu de grandes analogies entre ces lois et celles des tensions maximum des vapeurs saturées. Mais je ne crois pas qu'ils aient recherché une explication théorique de ces analogies. Cependant, les principes de la théorie mécanique de la chaleur me paraissent rendre aisément compte de la corrélation intime qui existe entre ces phénomènes, les uns d'ordre physique, les autres d'ordre chimique⁵².

La forme de cette équation de CLAUSIUS CLAPEYRON est d'abord rappelée pour le cas de la vaporisation (voir la figure X.3), conséquence du **principe de CARNOT** * issu des tous premiers travaux de mécanique de la chaleur de 1824⁵³.

C'est une formule importante en mécanique de la chaleur, permettant de lier la chaleur latente de vaporisation à température donnée, aux volumes massiques du liquide et de la vapeur et à la dérivée de la pression de vapeur saturante par rapport à la température. Son intérêt dans le cas de la dissociation serait donc de lier mathématiquement les trois concepts centraux : l'état

48. Voir par exemple les articles d'encyclopédies chimiques de DEBRAY et DITTE (voir la page 292).

49. En 1871, PESLIN est à Tarbes et y mène des travaux météorologiques [ROCHAS 2005].

50. PESLIN 1871.

51. Voir notamment les travaux d'ISAMBERT (voir la page 279).

52. PESLIN 1871, p. 208.

53. Rappelons que CLAPEYRON est aussi un ingénieur des Mines.

$$E \frac{L}{273 + t} = (u' - u) \frac{dp}{dt}.$$

($E = 425$ kilogrammètres, équivalent mécanique d'une calorie;
 L , chaleur latente de vaporisation à t° , rapportée à l'unité de poids du liquide, et exprimée en calories;
 u' , volume occupé après vaporisation à t° , par l'unité de poids du liquide;
 u , volume occupé avant vaporisation à t° , par l'unité de poids du liquide;
 p , tension maximum de la vapeur saturée à t° , exprimée en kilogrammes.)

FIGURE X.3 – Rappel de la formule de CLAPEYRON concernant la vaporisation [PESLIN 1871, p. 208]

dissocié, la tension de dissociation et la chaleur de dissociation. Elle permet aussi de déterminer la chaleur de changement d'état à partir des courbes de pression ou réciproquement, d'obtenir ces courbes, connaissant la chaleur en fonction de la température. Les travaux très complets de RÉGNAULT de 1844 sur les changements d'état de l'eau en vue de comprendre les machines à vapeur ont permis de rendre compte de cette formule pour l'eau, PESLIN le rappelle. Il indique ensuite que les mêmes raisonnements peuvent être tenus sur un corps en train de se dissocier ou bien sur un liquide en train de se vaporiser⁵⁴ et établit alors une relation analogue à celle présentée en figure X.3 en envisageant le cas du carbonate de chaux et en imaginant une machine qui fonctionnerait non pas à la vapeur mais avec ce carbonate. L'irruption de cette machine est très intéressante car elle rappelle la machine thermique idéale sur laquelle CARNOT a appuyé ses premiers raisonnements de théorie de la chaleur. Comme toute machine thermique, elle doit comporter deux sources de chaleur, une chaude et une froide. L'idée est de mettre en mouvement un piston par la libération du gaz de dissociation du carbonate de calcium (le dioxyde de carbone) à haute température. Ce gaz joue un rôle analogue à la vapeur provenant d'une chaudière et poussant sur le côté d'un piston tandis que l'autre côté est soumis à la pression inférieure d'une vapeur en train de passer à l'état liquide dans un condenseur. Il suffirait pour concevoir cette machine, écrit PESLIN, « de transporter dans l'enceinte à basse température la chaux provenant de la dissociation » pour réabsorber le gaz. Quand PESLIN décrit cette machine, il s'agit donc d'un objet idéal servant à la démonstration qui mérite d'être expliquée car elle permet de comprendre par quelle analogie formelle théorique la pensée a cherché à décrire la transformation chimique en s'inspirant de la thermodynamique. La démonstration de PESLIN ressemble en effet à celle de CLAPEYRON pour le changement d'état liquide/vapeur⁵⁵. Je présente donc une schématisation et une réécriture de ce raisonnement en figure X.4⁵⁶. PESLIN transforme ensuite mathématiquement la relation puis l'applique au spath d'Islande. Il admet que la chaleur L reste constante sur un domaine de température allant de 860 à 1040°C, intègre l'équation entre ces

54. [ibid., p. 208-209]. Je mentionne ces travaux de RÉGNAULT dans le glossaire, à l'entrée [ébulliomètre*](#).

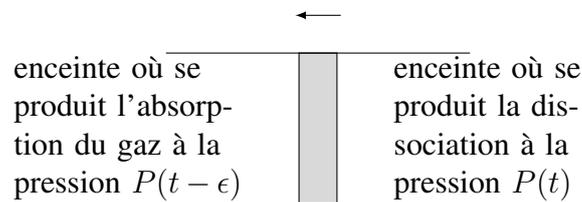
55. Voir : [LOCQUENEUX 2009, p. 50].

56. Je n'ai rajouté que quelques notations complémentaires qui ne trahissent pas la démonstration originale de PESLIN mais permettent de résumer quelques éléments du texte sans introduire de concepts différents. Pour cette démonstration qui ne contient pas de schéma et n'a recours qu'à l'expression mathématique des travaux mécaniques, se référer à : [PESLIN 1871, p. 210].

deux températures et utilise les valeurs de pression trouvées par DEBRAY (voir la page 266)⁵⁷. Il en déduit que $L=293,3$ calories, valeur qu'il compare à une donnée expérimentale déterminée par FAVRE et SILBERMAN égale à 308,1 calories⁵⁸.

57. Le calcul fait apparaître un logarithme du rapport des pressions qu'il choisit pour une raison que je n'arrive pas bien à identifier d'exprimer aussi dans le cas de la vaporisation de l'eau. Il égalise ensuite les deux valeurs de logarithme pour calculer la chaleur de dissociation. Le lecteur pourra se référer à : [PESLIN 1871, p. 212-213].

58. *Ibid.*, p. 214.



Un piston est au contact de deux enceintes. Celle de droite est l'analogue d'un générateur de vapeur. Elle contient du carbonate de calcium à la température t qui se dissocie et libère le dioxyde de carbone. Celle de gauche est l'analogie du condenseur. Elle contient de la chaux capable de réabsorber le dioxyde de carbone et se trouve à une température légèrement inférieure $t - \epsilon$. Je note pour plus de clarté : $P(t)$ la pression de dissociation régnant dans la première enceinte et $P(t - \epsilon)$ celle de la deuxième.

Puisque $t > t - \epsilon$, $P(t) > P(t - \epsilon)$, le piston se déplace en augmentant le volume de l'enceinte de droite. Il en résulte une libération de gaz carbonique du côté droit (et donc une dissociation du solide) et une réabsorption du gaz par le solide du côté gauche qui voit donc son volume se réduire jusqu'à ne plus contenir que du solide non dissocié.

Le travail développé par unité de masse de corps à dissocier lors de cette variation de volume sous l'effet d'une différence de pression s'écrit donc :

$(u' - u) \cdot (P(t) - P(t - \epsilon))$ ou encore :

$$(u' - u) \cdot \frac{dP}{dt} \cdot \epsilon$$

avec :

$\frac{dP}{dt}$: dérivée de la tension de dissociation par rapport à la température

u' et u : volumes massiques des corps dissociés et du solide non dissocié.

Or le principe de CARNOT indique que le rendement d'une machine est égal à $\frac{t - (t - \epsilon)}{273 + t}$.

Ce rendement multiplié par la chaleur apportée du côté droit donne le travail mécanique produit par la machine, ce qui donne une deuxième expression du travail massique :

$$\frac{\epsilon}{273 + t} \cdot E \cdot L$$

avec :

E : l'équivalent mécanique de la chaleur

L : chaleur de dissociation (chaleur à apporter par unité de masse pour provoquer la dissociation dans l'enceinte droite)

En égalisant les deux expressions exprimant le travail massique :

$$(u' - u) \cdot \frac{dP}{dt} \cdot \epsilon = \frac{\epsilon}{273 + t} \cdot E \cdot L$$

ou encore :

$$(u' - u) \cdot \frac{dP}{dt} = E \cdot \frac{L}{273 + t}$$

FIGURE X.4 – Schématisation et explication réécrite de la démonstration de PESLIN inspirée de la mécanique de la chaleur sur la dissociation du carbonate de calcium (d'après [PESLIN 1871, p. 210])

X.1.3.2 Relier théorie et faits provoque une modification des concepts

Le fait que PESLIN considère comme nécessaire de refaire une démonstration passant par une machine thermodynamique, et non pas d'appliquer directement la formule, montre que, pour lui, la possibilité d'imaginer une *machine par la pensée* reposant sur une transformation chimique est indispensable pour valider la pertinence du résultat de la démonstration. Il ne pense pas pouvoir être convaincant en plaquant directement la formule sur les données. Ce faisant, la conception de la transformation chimique se trouve modifiée dans le sens des réflexions tendant à remplacer les *affinités électives** par des *travaux chimiques* (voir la page 115). Elle devient un processus susceptible de produire un travail échangé avec l'extérieur qui rentre dans le cadre des principes de la thermodynamique. Avec cette représentation de la réaction chimique, apparaît de plus un terme important. PESLIN indique que l'équation de CLAPEYRON se généralise dès qu'il y a « réversibilité du phénomène », cette expression signifiant pour lui que dès que « l'équilibre mobile correspondant à la tension maximum de dissociation est atteint, une variation, soit de la température, soit de la pression, doit, suivant qu'elle est en plus ou en moins, déterminer l'action chimique dans un sens ou dans le sens opposé, c'est-à-dire dans le sens de la dissociation, ou celui de la recombinaison »⁵⁹. L'usage du terme *équilibre mobile* s'écarte de celui utilisé par les chimistes développant la théorie de l'action inverse (voir la page 302). Ici l'équilibre mobile désigne un état de dissociation que l'on peut déplacer dans un sens ou un autre en agissant sur des paramètres physiques. Une modification conceptuelle de la transformation chimique apparaît donc dans la mesure où cette démonstration met en scène un piston susceptible de se déplacer sous l'action d'une transformation chimique qui cherche en permanence à rester au plus près de son état d'équilibre. On pourrait inverser le fonctionnement de la machine, indique PESLIN, grâce à un moteur extérieur qui contraindrait le piston à se déplacer et provoquerait la dissociation dans l'enceinte à basse température⁶⁰. La *réversibilité* d'une réaction est donc en train de prendre un sens différent de la *renversabilité*. Elle ne veut pas seulement dire qu'un processus chimique peut avoir lieu dans un sens ou dans un autre mais qu'il est possible de modifier lentement les conditions d'équilibre d'un état dissocié pour provoquer une transformation de matière.

Il y a donc une modification du concept de réaction chimique en lien avec la théorie du changement d'état. Une réaction chimique est un processus capable d'échanger du travail avec l'extérieur, pouvant être maintenu en permanence dans un état très proche de *l'équilibre thermodynamique* et sur lequel on peut agir par le biais de paramètres physiques. Doté de cette interprétation, les faits de dissociation chimique changent encore une fois de statut et deviennent signifiant par rapport à une représentation théorique. Celle-ci cependant va mettre plusieurs années à se développer.

59. PESLIN 1871, p. 214.

60. *Ibid.*, p. 209.

X.2 Cadres conceptuels et formalismes en rivalité internationale

Avec l'explication de ces premiers formalismes thermodynamiques au début des années 1870 et après la présentation de la théorie de LEMOINE dans le chapitre IX, il apparaît que deux théories de l'équilibre concurrentes se mettent en place. Je vais montrer dans cette section comment elles se développent jusqu'au début des années 1880 en m'appuyant principalement sur deux controverses de mécanique chimique dans lesquelles le formalisme mathématique joue un rôle décisif.

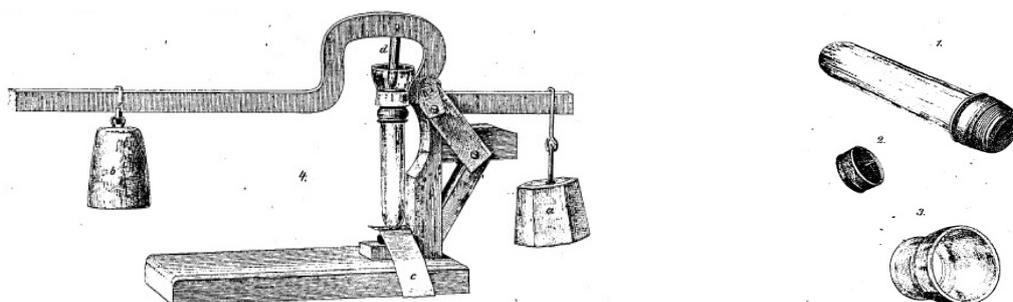
X.2.1 Le désaccord sur les fractions de combustion déclenché par BUNSEN (1867-1870)

X.2.1.1 Un fait annoncé par BUNSEN considéré comme probable par les chimistes s'intéressant à la « marche de réaction »

La controverse analysée ici est déclenchée en 1867 par une affirmation de Robert Wilhelm BUNSEN, professeur de chimie à l'Université d'Heidelberg. Elle porte sur les proportions dans lesquelles des corps entrent en combustion et permet de comprendre comment les désaccords sur les faits peuvent finalement se résoudre grâce au formalisme mathématique. L'affirmation est contestée par les chimistes partisans de la « théorie » de la dissociation alors qu'ils seront considérés comme plausibles par BERTHELOT, qui s'intéresse plutôt à la marche des réactions et aux mécanismes. C'est le mémoire de VICAIRE de 1870 sur les températures de flammes qui va apporter une démonstration de la non validité des conclusions de BUNSEN d'une manière décisive. La résolution de la controverse ne dépend ni de relevés de mesures plus précises que celles de BUNSEN, ni d'une autorité sociale. Je la considère comme le résultat de la *mathématisation du concept*, en un sens large compris comme *formalisation* ou rapport de logique avec d'autres concepts représenté par un symbolisme qui donne une possibilité de prédiction, qu'il faut distinguer de la *quantification* associée à la mesure.

Au départ, cette controverse s'appuie sur un dispositif conçu par BUNSEN pour évaluer des températures de combustion par détection d'une valeur de surpression grâce à l'ouverture d'une soupape (voir la figure X.5), puis sur l'interprétation qu'il en donne⁶¹. L'exploitation de l'expérience est mathématique, ce qui engage donc la controverse du côté du formalisme algébrique. Elle est traduite en français dans un article des *Annales de chimie et de physique* en 1868, « Sur la température des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène ». En envisageant d'abord le cas du mélange tonnant oxygène/hydrogène, BUNSEN écrit une relation entre la température atteinte lors de la combustion et la fraction d'hydrogène ayant réagi. L'équation est la même que celle que donne DEVILLE dans ses « leçons sur la dissociation » à propos des flammes

61. La publication originale de BUNSEN, dans les *Annalen des Physik und Chemie*, date de 1867 [BUNSEN 1867] et contient les planches illustrant la technique utilisée. Une traduction d'un résumé de cette publication est donnée en 1868 dans les *Annales de chimie et de physique* [BUNSEN 1868]. Ce principe expérimental sera repris par LE CHATELIER et MALLARD au début des années 1880 pour leurs études sur le grisou (voir la page 351). Ils l'améliorent techniquement du point de vue de la rapidité du mouvement de la soupape en s'inspirant d'un système dû à Marcel DEPRez (1843–1918), professeur au CNAM*. Voir la publication [MALLARD et LE CHATELIER 1883, p. 389] et l'analyse de M. LETTÉ [LETTÉ 2004, p. 54].



Le mélange gazeux est introduit dans une éprouvette qui est ensuite obturée par un système vissé sur le tube et capable de se soulever en cas de surpression à la manière d'une soupape. Il est maintenu en place par une tige liée à un levier exerçant une force plus ou moins grande selon la position d'un poids déplaçable (le poids situé à droite quant à lui permet d'équilibrer l'ensemble du montage). Une tige de fer traverse l'obturateur pour conduire une étincelle à l'intérieur du tube. Un fil de platine soudé dans le verre en partie inférieure de l'éprouvette permet de faire traverser l'étincelle sur la totalité de la longueur de l'éprouvette, qui repose sur une lame de métal pour assurer la conduction électrique. Au dessus de l'obturateur, on place un entonnoir qui, empli d'eau, assure l'étanchéité de l'éprouvette. La mesure consiste à détecter la position du poids nécessaire pour que la surpression créée lors de la combustion soulève l'obturateur. La pression maximale atteinte est ainsi estimée.

FIGURE X.5 – Appareil de BUNSEN pour déterminer les températures et les fractions de combustion [BUNSEN 1867, Planches]

(voir la page 150) en faisant intervenir en plus la présence d'un gaz inerte, l'azote⁶². Il combine cette équation à une seconde, exprimant la conservation de la matière dans l'éprouvette fermée, reliant les pressions, les densités, les températures avant et après la combustion en faisant intervenir le coefficient de dilatation. Le développement calculatoire conduit à une relation entre la température et la pression atteintes, cette dernière étant détectée par l'appareil donné en figure X.5. Il est donc possible d'en déduire la fraction d'hydrogène ayant réagi, puisque cette dernière est liée à la température maximale atteinte⁶³. Le même type de relation est ensuite appliqué à un mélange de monoxyde de carbone et d'oxygène.

Les résultats se regroupent en deux types d'expériences. Des mélanges tonnants, soit de monoxyde de carbone et d'oxygène ou bien d'hydrogène et d'oxygène, conduisent à des températures de 3033°C et 2844°C et des pressions d'environ 10 et 9,7 atmosphères (respectivement). Le calcul de la fraction combinée donne dans ces deux cas la valeur $\frac{1}{3}$. Un deuxième groupe d'expériences consiste à délayer le mélange tonnant, soit avec de l'azote (l'oxygène provenant alors d'un volume déterminé d'air) soit dans un excès d'un des réactifs. Dans ce cas les températures de combustion sont plus basses, les surpressions plus faibles et surtout, la fraction combinée est cette fois $\frac{1}{2}$. BUNSEN en conclut que :

Des combinaisons qui, dans des circonstances données, se forment simultanément dans un mélange gazeux homogène, se trouvent entre elles dans un rapport stœchiométrique simple, et ce rapport se modifie par sauts brusques, par l'intervention d'un troisième corps, s'ajoutant en proportions croissantes, sans altérer l'homogénéité du mélange⁶⁴.

62. Pour l'équation donnée par BUNSEN, voir [BUNSEN 1868, p. 447].

63. Il n'est pas nécessaire de donner toutes ces équations ici. Je renvoie le lecteur à : [ibid., p. 447-448].

64. Traduit dans : [ibid., p. 452].

Cette conclusion contredit donc le caractère progressif des phénomènes de dissociation en affirmant que les combustions sont des combinaisons chimiques limitées mais que cette limite varie par sauts brusques⁶⁵. En 1869, dans son mémoire « Nouvelles recherches de thermo-chimie »⁶⁶, BERTHELOT considère cette conclusion comme vraisemblable et cherche à la vérifier. Dans le cas de ces combustions brutales, écrit-il, « l'équilibre qui s'établit entre les actions contraires n'obéit plus aux lois de la continuité, mais il varie à la façon des équivalents chimiques »⁶⁷. Il attribue pour sa part le phénomène au fait que sur un domaine de température donné la limite de réaction reste constante. L'ajout d'un gaz inerte ou d'un excès de réactif par BUNSEN aurait alors eu pour conséquence de faire varier cette température. Il s'intéresse ensuite pour sa part à l'équilibre entre l'acétylène, l'hydrogène et le carbone dont la réaction est déclenchée par une étincelle et établit également que la limite varie par sauts brusques si la pression du mélange varie quant à elle de manière continue⁶⁸. « La loi de ces phénomènes est donc bien différente de celle qui préside à la tension des vapeurs », conclut-il, dans le but implicite de mettre à mal l'analogie entre dissociation et vaporisation énoncée par DEVILLE⁶⁹. Mais ces considérations seront réduites à l'état d'impasse. Le mémoire de VICAIRE de 1870 sur la « théorie des flammes » va permettre de comprendre comment.

X.2.1.2 La résolution de la controverse grâce à la « théorie » de VICAIRE fondée sur la dissociation

L'un des objectifs du « Mémoire sur la température des flammes et la dissociation » de VICAIRE, professeur à l'EMSE*, est de répondre à ce fait établi par BUNSEN grâce au formalisme graphique qu'il développe dans une première partie précédemment analysée (voir la section X.1.2). Il commence par apporter quelques correctifs au raisonnement de BUNSEN, montrant sa bonne maîtrise de la thermodynamique. En effet, comme l'expérience du chimiste allemand consiste à déclencher la combustion dans une enceinte close, il faut conduire les calculs avec les capacités thermiques à volume constant, et non pas à pression constante⁷⁰. Cette considération ajoutée au fait que la réaction se déroule avec augmentation de la pression permet de conclure, selon sa méthode graphique (voir la page 353), que la température de combustion sera plus forte que celles estimées par DEVILLE sur des flammes à pression constante. Le raisonnement graphique permet donc d'expliquer une première différence expérimentale. VICAIRE reprend ensuite les mêmes équations que BUNSEN : celle donnant la fraction combinée en fonction de la température, celle exprimant la conservation de la masse en fonction des températures, des pressions et des densités puis celle exprimant ces densités⁷¹. Il obtient donc un système de trois

65. Pour comprendre comment BUNSEN arrive à formuler ce fait, il faut remonter à certains de ses travaux antérieurs du début des années 1850, traduits par WURTZ dans les *Annales de chimie et de physique* en 1853, ce dernier les jugeant d'une « importance incontestable » (Voir note de bas de page dans [BUNSEN 1853, p. 344]), dans lesquels il avait déjà affirmé ce type de loi discontinue dans des cas où deux réactifs sont en concurrence par rapport à un troisième réactif dans les cas de combustions de gaz [ibid., p. 346]. Dans cet article intitulé « Recherches sur l'affinité chimique » et destiné à tirer des conclusions sur les forces d'affinité dans le contexte du début des années 1850 que j'ai décrit en première partie (voir la page 114) BUNSEN s'y « réserve de développer toutes ces considérations dans un travail ultérieur », d'où les études ultérieures de 1867.

66. BERTHELOT 1869b.

67. Ibid., p. 198.

68. Pour le tableau de ses mesures, voir : [ibid., p. 200].

69. C.-A. LAMY 1870, p. 201.

70. VICAIRE 1870, p. 141.

71. Ibid., p. 142.

équations à trois inconnues, la température, la pression (qu'il note π) et la fraction non combinée k , correspondant mathématiquement à l'intersection de trois surfaces⁷². Il fait ensuite le lien entre ses notations et celles de BUNSEN et explique que la démarche de BUNSEN consiste à mesurer la pression π pour en déduire les autres inconnues t et $x = 1 - k$ ⁷³. La suite de son raisonnement consiste à recalculer les valeurs de t et x avec quelques modifications par rapport à BUNSEN portant sur les capacités thermiques puis de représenter graphiquement ces calculs en estimant l'allure qu'aurait la courbe de dissociation (ab) à 9,5 atmosphère (voir la figure X.6). Les intersections de cette courbe et toutes les autres courbes décroissantes correspondant au paramètre $k(t)$ dans chacune des expériences de BUNSEN montrent qu'un groupe d'expériences donne une intersection conduisant à une fraction combinée de 0,34 en moyenne puis un autre groupe d'expériences à une fraction de 0,51⁷⁴.

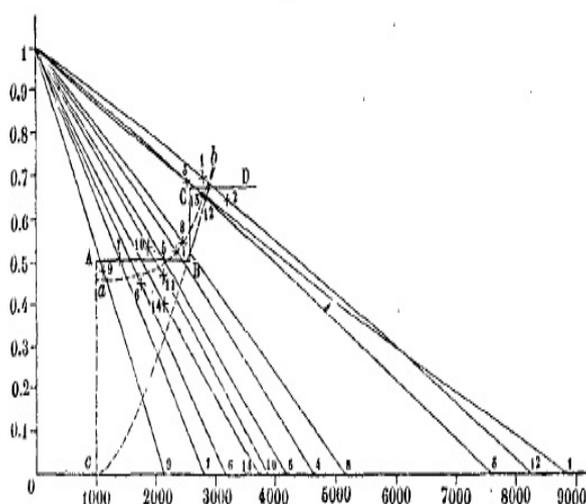


FIGURE X.6 – Courbes de VICAIRE pour établir des valeurs de fractions de combustion par VICAIRE [VICAIRE 1870, p. 147]

Le raisonnement explique donc les valeurs de $\frac{1}{3}$ et $\frac{1}{2}$ déterminée par BUNSEN mais contredit son interprétation. Il n'y a pas de discontinuité mais une variation rapide entre les deux groupes d'expériences qui donne l'impression d'un « saut brusque ». VICAIRE conclut par une longue discussion expliquant que BUNSEN a finalement détecté un cas particulier d'une loi plus générale et qu'il en a tiré une conclusion hâtive, pensant ainsi renforcer des résultats de 1853⁷⁵. Il discute ses propres calculs en analysant chaque approximation et indique en particulier qu'« ainsi interprétée, la loi de BUNSEN [...] perd singulièrement de son importance théorique, puisque l'existence d'un rapport simple n'est plus un fait constant et nécessaire, mais seulement un cas particulier ; le rapprochement avec les anciennes expériences de M. BUNSEN sur l'exercice de l'affinité dans les mélanges gazeux perd à peu près par là toute sa valeur »⁷⁶.

72. Première équation : $k(t)$, représentant la fraction non combinée en fonction de la température ; deuxième équation : $u(t, \pi)$, représentant la tension de dissociation en fonction de la température et la pression ; troisième équation : $\pi = f(t, k)$, représentant la pression en fonction de la température et de la fraction non combinée. Voir la page 353 pour des explications sur ce système de notation.

73. VICAIRE 1870, p. 143.

74. *Ibid.*, p. 147-148.

75. Voir la page 363.

76. VICAIRE 1870, p. 151.

Je n'ai pas trouvé, dans mes recherches, de publication ultérieure réactivant cette controverse, sinon un article de HAUTEFEUILLE et MARGOTTET de 1889, « Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique », contredisant justement l'idée de variations de limites de réactions par sauts brusques de BUNSEN et allant de le sens de VICAIRE⁷⁷. Dans un bilan sur l'étude des réactions limitées en 1877, LEMOINE mentionne l'interprétation de BUNSEN mais signale que VICAIRE l'a contredite et émet ensuite des doutes sur le caractère discontinu des phénomènes de dissociation provoqués par la chaleur⁷⁸. Cette controverse a donc été résolue grâce aux réflexions de VICAIRE. C'est ce qu'indiquent LE CHATELIER et MALLARD dans leur mémoire sur le grisou en 1883⁷⁹. C'est pourquoi, dans la suite de ce chapitre, je vais m'attacher au rôle du formalisme dans la mise en forme des faits.

X.2.2 Les développements de la loi de CLAPEYRON au plan international, sans succès immédiat, mais donnant une autre perspective à la loi d'action des masses (1869-1873)

Le rôle de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON dans la modification du sens d'un équilibre chimique, avec notamment l'apport du concept de réversibilité, a été examiné précédemment à propos des travaux de l'ingénieur PESLIN (voir la page 356). L'application de la thermodynamique aux autres cas de dissociations et plus généralement aux équilibres va ensuite avoir pour conséquence d'apporter une autre interprétation théorique de la *loi d'action des masses** et de la mettre en accord sur le plan formel avec la *loi des tensions fixes**, qui en devient un cas particulier. Cependant ce processus va nécessiter une quinzaine d'années.

En complément de PESLIN, il est assuré au départ par un autre savant français, Jules MOUTIER (1829–1895), et par le chimiste allemand August HORSTMANN, que les historiens de la thermochimie MÉDARD et TACHOIRE considèrent comme physicien autant que chimiste. Il est l'un des premiers théoriciens de la mécanique chimique envisagée du point de vue thermodynamique⁸⁰. La même année que celle de la publication de PESLIN, un *Compte rendu de l'Académie des sciences* de MOUTIER, polytechnicien, ingénieur des télégraphes, présenté par DEVILLE, expose une démarche théorique analogue⁸¹. Aucun des deux savants français ne cite HORSTMANN qui a pourtant déjà travaillé sur la question en 1869 mais le contexte de la guerre franco-prussienne de 1870 ne les pousse peut-être pas à citer les travaux d'un allemand. Quoiqu'il en soit, il existe à ce moment une recherche de mise en forme théorique de la dissociation en Allemagne et en France. MOUTIER est présenté dans une notice sur ses travaux de 1881 comme répétiteur à Polytechnique, professeur de physique au collège Stanislas et à l'école préparatoire de Sainte Barbe⁸². C'est un physicien peu étudié par les historiens, sur lequel je n'ai trouvé aucune source biographique. DUHEM parle un peu de lui dans l'introduction de son ouvrage *Le potentiel thermodynamique et ses applications*, réédition de la thèse qu'il n'a pas

77. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET 1889, p. 642.

78. Il s'agit du mémoire sur l'acide iodhydrique [LEMOINE 1877, p. 149-150]. LEMOINE se sert de ce résultat de BUNSEN pour questionner la dissociation en début de son mémoire mais ne lui donne pas beaucoup de crédit ensuite [*ibid.*, p. 146].

79. MALLARD et LE CHATELIER 1883, p. 386.

80. Classé dans le glossaire sous le terme *équilibre** thermodynamique.

81. [MOUTIER 1871]. Je reviens sur cette publication un peu plus loin pour comprendre le devenir de l'équation de CLAPEYRON.

82. MOUTIER 1881.

pu soutenir⁸³, en indiquant qu'il n'a cessé de lui prodiguer « d'affectueux conseils »⁸⁴. Dans l'article « Physique de croyant » paru dans les *Annales de philosophie chrétienne* en 1905⁸⁵, il indique que MOUTIER a été son professeur de physique au Collège Stanislas et que ses cours ont compté dans son admiration pour la théorie physique. MOUTIER est donc un intermédiaire entre les travaux de dissociation et la réflexion théorique de DUHEM des années 1890. Il n'est pas minéro-métallurgiste mais présente une parenté intellectuelle avec les ingénieurs du Corps par son cursus de polytechnicien et d'ingénieur. Quelques temps après PESLIN, en 1871, il publie un *Compte rendu de l'Académie des sciences* sur le même sujet intitulé « Sur la dissociation au point de vue de la thermodynamique »⁸⁶. Plus brève que celle de PESLIN, cette publication affirme directement la possibilité d'appliquer la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON à la dissociation lorsque la pression de dissociation ne dépend que de la température en citant les résultats expérimentaux de DEBRAY, ISAMBERT et LAMY⁸⁷. Par d'autres relations, MOUTIER établit également que, lorsque la décomposition se fait avec absorption de chaleur, la pression de dissociation est croissante avec la température, dans le cas où un gaz est libéré, en prenant comme référence les expériences de DEBRAY sur le carbonate de chaux (voir la page 266). Sur le même sujet, dans une publication de 1874, il utilise les résultats de TROOST et HAUTEFEUILLE sur les hydrures métalliques (voir le tableau VIII.1) afin d'appliquer l'équation de CLAPEYRON⁸⁸. Les faits établis au laboratoire de l'ENS sont donc la matrice de ces premières investigations théoriques.

L'article de 1869 d'HORSTMANN, paru dans les *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, utilise l'équation de CLAPEYRON à propos du chlorure d'ammonium et exploite la courbe de dissociation pour déterminer la chaleur de dissociation à différentes températures⁸⁹. Une mesure de chaleur du chimiste suisse MARIGNAC et des valeurs de densités mesurées par DEVILLE sont utilisées⁹⁰. Cette publication précède celles de PESLIN et MOUTIER et suit de peu celle de PFAUNDLER sur l'interprétation microscopique des équilibres (voir la page 302). HORSTMANN s'est d'ailleurs lui aussi tourné vers une approche statistique dans un premier temps mais l'a abandonnée pour l'angle des fonctions d'état de la thermodynamique⁹¹. Il y a donc en provenance d'Allemagne et d'Autriche des réflexions de nature théorique sur ces faits de voie sèche établis par ailleurs en grand nombre dans des laboratoires parisiens. Celles-ci encouragent à leur tour des travaux théoriques en France. Pour chacun de ces professeurs français et allemands, la possibilité d'aborder ce type de recherche théorique est le résultat de deux facteurs principaux : 1) la connaissance suffisante des nouvelles théories de la chaleur ; 2) la compréhension technique des faits de dissociation. À l'Université d'Heidelberg, HORSTMANN côtoie BUNSEN, KOPP et travaille sur les densités de vapeur à haute température. Il rencontre de plus CLAUSIUS et RÉGNAULT au cours d'un voyage entre 1865 et 1867⁹². Quant à MOUTIER, répétiteur à Polytechnique et professeur dans des institutions parisiennes, il connaît

83. Pour la correspondance entre la thèse et ce traité : [BROUZENG 1987].

84. DUHEM 1886, p. xi.

85. On en trouve une reproduction dans une annexe de *La théorie physique, son objet, sa structure* [DUHEM 1906 (rééd. 1914 parue en 2007), p. 376].

86. MOUTIER 1871.

87. *Ibid.*, p. 759.

88. MOUTIER 1874.

89. HORSTMANN 1869, p. 189.

90. *Ibid.*, p. 190.

91. J'évoque ce point dans le passage concernant le mémoire de PFAUNDLER (voir la page 302).

92. JENSEN 2009a, p. 83-91.

certainement les travaux de l'ENS mais aucune source ne permet de l'établir directement⁹³. Ce raccordement entre faits de dissociation et « théorie mécanique de la chaleur » va ensuite être essentiellement travaillé au début des années 1870 par HORSTMANN qui publie en 1873 un mémoire proposant d'interpréter les cas de dissociation mais aussi des cas de déplacements à l'aide du concept d'entropie*. Cependant, cette approche thermodynamique ne rencontrera pas de succès immédiat. Il faudra attendre la moitié des années 1880 pour qu'elle prenne un nouvel essor, en France par exemple avec DUHEM ou LE CHATELIER. Il est important de chercher à comprendre pourquoi ces premières réflexions théoriques du début des années 1870 restent aussi marginales.

Une première explication est donnée par MOUTIER dans une introduction écrite en 1885 pour son traité *La thermodynamique et ses principales applications*⁹⁴. Il y explique qu'il a décidé de le publier à la suite d'un premier ouvrage datant de 1872, *Éléments de thermodynamique*, car le « champ de la thermodynamique s'est beaucoup agrandi ». Cependant, il estime que les principes de cette science sont encore peu connus en raison d'un appareil mathématique qui « inspire une sorte d'effroi »⁹⁵. Il veut alors permettre une meilleure diffusion de ces théories. Effectivement, mes recherches de publications concernant des questions de mécanique chimique en France montrent que la thermodynamique n'y est jamais utilisée avant les travaux théoriques de DUHEM et LE CHATELIER du milieu des années 1880, ces derniers n'inspirant d'ailleurs ensuite qu'un petit nombre d'études dans le cas de la voie sèche⁹⁶. Plus abordable sur le plan théorique, la formule de CLAUSIUS-CLAPEYRON utilisée seule et plus tard un corolaire, la règle de TROUTON-LE CHATELIER *, sont d'un usage plus courant à compter des années 1880⁹⁷. La première raison de l'ignorance des chimistes français à l'égard de ces tentatives de théories thermodynamiques de la dissociation provient d'une impréparation de ces derniers et de l'impossibilité pour eux d'assimiler et comprendre ce formalisme nouveau. Dans le domaine de la thermochimie, s'appuyant uniquement sur les chaleurs de réaction et non les fonctions d'état telles que l'entropie, BERTHELOT est dans cette situation en cherchant à travailler le principe du travail maximum* pour expliquer la réactivité qui sera critiqué par le point de vue de la thermodynamique. Lui aussi mettra bien du temps à acquérir les connaissances nécessaires à la compréhension de cette critique⁹⁸.

Cependant, si le formalisme de la thermodynamique inspire « l'effroi » selon MOUTIER, ce n'est pas seulement parce que les chimistes n'y sont pas formés mais aussi parce qu'il n'est pas suffisamment abouti pour pouvoir englober la question de la réactivité chimique. C'est pourquoi une longue phase de travail théorique va être nécessaire afin que DUHEM en France, par exemple, puisse produire une synthèse convenant à l'interprétation de la réaction chimique⁹⁹. En effet, il est certes intéressant de pouvoir expliquer le cas de la dissociation d'un solide libérant un gaz, mais que se passe-t-il dans le cas de mélange de gaz ? Pour traiter les

93. Je n'ai cependant pas les dates de début de ses prises de fonction. Mais comme il est né en 1829, il a quarante ans en 1869 et je suppose qu'il est déjà nommé dans ces institutions.

94. MOUTIER 1885.

95. *Ibid.*, p. 1-2.

96. Voir l'annexe G.

97. La règle de TROUTON-LE CHATELIER * (voir le glossaire) donne une relation entre L la chaleur de dissociation et T la température de dissociation correspondant à la pression atmosphérique. Pour des exemples de publications utilisant cette règle, voir l'annexe F, en particulier à propos du chimiste Robert DE FORCRAND (1856–1933), basé à Montpellier à partir de 1887.

98. C'est le sujet de la thèse [ANTZOULATOS 2016].

99. Sur la démarche de DUHEM, voir la page 390.

autres situations, il va falloir que la thermodynamique adapte son formalisme. La démarche d'HORSTMANN illustre cette progressivité¹⁰⁰. Après la publication de 1869 sur le chlorure d'ammonium, d'autres articles sur le même thème s'échelonnent en 1870 et 1871¹⁰¹ pour aboutir à une synthèse publiée dans un mémoire de 1873, « Theorie der Dissociation », dont l'historien William B. JENSEN a donné une traduction anglaise¹⁰². Dans ce mémoire, HORSTMANN établit que la dissociation résulte d'un état pour lequel l'entropie*, fonction d'état définie par CLAUSIUS en 1865, est devenue maximale en se basant sur de nombreux travaux français de voie sèche¹⁰³. Il cherche ensuite à étendre sa théorie aux déplacements de sels. Il est donc tout d'abord remarquable qu'HORSTMANN s'appuie majoritairement sur ces recherches françaises. Où bien il s'agit directement de travaux de dissociation de l'ENS, ou bien il s'agit de mesures de densités de vapeurs concernant les controverses des densités anormales. La voie ouverte par le laboratoire de l'ENS est donc une référence internationale. Mais le formalisme est encore en devenir. Pour son raisonnement, HORSTMANN a recours à un concept complémentaire à l'entropie défini en 1862, la *disgrégation*, qui traduit le degré de division des corps produit par la chaleur et qui est une étape dans les réflexions de CLAUSIUS sur la fonction d'état « entropie »¹⁰⁴. Les idées d'HORSTMANN sont donc dépendantes du stade intermédiaire dans lequel se trouve la thermodynamique et les théoriciens de cette science nouvelle vont donc devoir en repenser l'arsenal mathématique pour qu'il soit applicable aux réactions chimiques.

Mais finalement, les équations d'HORSTMANN portent la promesse de découvertes. Il démontre d'abord que l'équilibre du solide libérant un gaz est réglé par la constance de la pression à température donnée, c'est la *loi des tensions fixes**. Puis il établit, à propos des résultats de DEVILLE sur l'oxydation du fer par la vapeur d'eau (voir la page 288) l'équation suivante associée à la réaction donnant de l'hydrogène et de l'oxyde de fer à partir du fer et de la vapeur d'eau :

$$\frac{q}{T} + AR \ln \frac{p_1}{p_3} + C = 0$$

où p_1 et p_3 désignent les pressions en hydrogène et en eau, q la chaleur de dissociation et C une constante dépendant de la température¹⁰⁵. Elle indique que le rapport de la pression d'hydrogène sur la pression d'eau, les deux constituants gazeux de cette transformation, dépend de la température. Son mémoire affirme finalement qu'il faut caractériser les états d'équilibre* par des rapports ou des produits de pressions ou de concentrations, c'est à dire, finalement, un formalisme qui rejoint celui de l'action des masses*.

100. E. ANTZOULATOS en a donné une analyse détaillée dans sa thèse [ANTZOULATOS 2016, p. 453-458].

101. Voir [ibid., p. 454] pour les références.

102. Article traduit : [HORSTMANN 1873 (trad. anglaise 2009)]. Voir l'introduction de JENSEN : [JENSEN 2009b].

103. Il se base sur les expériences de DEBRAY et JOULIN pour le cas d'un solide libérant un gaz, sur les mesures de densités du chlorure de phosphore par CAHOURS et du bromure d'amylène par WURTZ pour le cas d'un gaz se dissociant en deux autres puis sur les expériences de DEVILLE sur le fer au contact de l'hydrogène et de la vapeur d'eau [HORSTMANN 1873 (trad. anglaise 2009), p. 78-80].

104. R. LOCQUENEUX analyse ces étapes [LOCQUENEUX 2009, p. 189-193].

105. HORSTMANN 1873 (trad. anglaise 2009), p. 80.

X.2.3 Les densités de vapeurs anormales, enjeux des deux théories rivales (1877-1883)

À la fin des années 1870, des formalismes mathématiques basés sur deux types d'interprétation prenant progressivement le statut de théories complètes, se font donc face pour proposer une base à la mécanique chimique. Cette section va montrer que les controverses sur les densités anormales vont être réactivées, non seulement à propos de la question de l'atomisme, mais aussi pour tenter de valider l'une ou l'autre de ces théories de mécanique chimique. Le formalisme mathématique va alors apparaître comme nécessaire à la résolution de controverses et apte à proposer des formes algébriques convergentes pour représenter les phénomènes, même si les interprétations sous-jacentes restent différentes, car toujours fondées sur deux cadres conceptuels rivaux, celui de la dissociation et celui de l'action inverse.

X.2.3.1 Les controverses sur l'hydrate de chloral entre 1877 et 1881, signe de l'opposition entre types de mécanique chimique combinée à celle sur l'atomisme

Un premier affrontement entre TROOST et WURTZ à propos d'un appareil de dissociation

L'hydrate de chloral¹⁰⁶ est un solide cristallisé fondant à basse température (46 °C), entrant en ébullition à 96,5°C¹⁰⁷ et dont la vapeur correspond à « 8 volumes »¹⁰⁸, la valeur étant connue depuis les années 1830. L'état dissocié de la vapeur a été affirmé par le chimiste allemand Alexandre NAUMANN au milieu des années 1870¹⁰⁹. En décidant en 1877 de démontrer que la vapeur de ce corps organique n'est pas décomposée, TROOST va chercher les atomistes sur un terrain qui leur est plus familier, car ce corps sort du domaine minéro-métallurgique. Le conflit qui en résulte avec WURTZ et dans lequel s'immiscent DEVILLE et BERTHELOT montre comment chacun *voit* la mécanique du phénomène d'une manière qui lui est propre, avec en plus, étroitement entremêlé, le débat sur la *loi d'AVOGADRO* * et l'atomisme. La première des publications de TROOST sur le sujet, « Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables », parue dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* en 1877¹¹⁰ présente un raisonnement basé sur les tensions de dissociation, c'est-à-dire un type de mesure qu'il maîtrise particulièrement bien. Il considère une vapeur d'hydrate de chloral dont la pression aurait pour valeur F . Si elle est complètement dissociée en chloral et eau, chacun des deux gaz aura donc la pression $\frac{F}{2}$. Il place ensuite un poids connu d'hydrate de chloral *déterminé pour se volatiliser complètement* dans un espace clos en présence d'un sel hydraté dont la tension de dissociation f est connue et inférieure à $\frac{F}{2}$. Si l'hydrate de chloral est effectivement dissocié, le sel hydraté ne libérera donc pas de vapeur d'eau, car l'humidité de l'atmosphère est supérieure à celle correspondant à l'équilibre du sel¹¹¹. La pression du mélange restera donc identique. En revanche, si l'hydrate de chloral n'est pas dissocié, le sel hydraté libérera de la vapeur d'eau et la tension s'élèvera jusqu'à la valeur $F + f$. Le sel choisi, l'oxalate de potassium hydraté, a été déjà bien étudié, notamment par BERTHELOT. Il manifeste peu de dégagement de chaleur

106. L'hydrate de chloral a pour formule : $\text{CCl}_3 - \text{CH}(\text{OH})_2$. Il peut être utilisé comme sédatif. Le chloral correspond à la formule $\text{CCl}_3 - \text{CHO}$.

107. BERTHELOT 1877, p. 536.

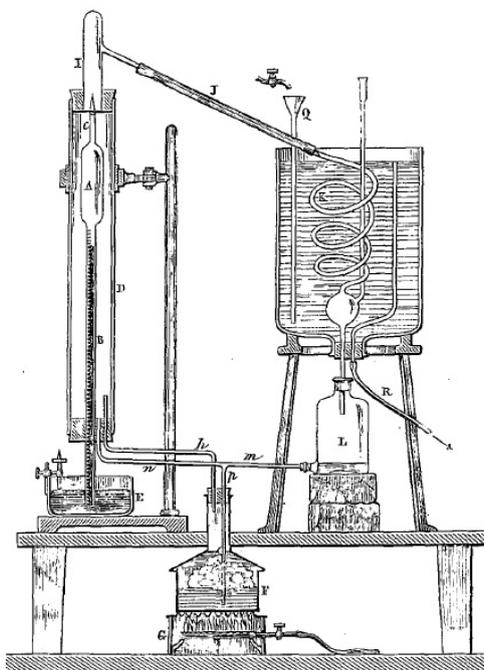
108. Dans la terminologie de DEVILLE, « 8 volumes » signifient 44,4 litres (voir la page 207).

109. DUMAS a travaillé sur ce corps [TROOST 1877a, p. 709].

110. *Ibid.*

111. Selon un raisonnement analogue à celui de DEBRAY sur les sels hydratés en 1868 (voir la page 275).

pendant les phases d'hydratation, ce qui évite des perturbations, et possède des tensions de dissociation connues et de valeur suffisamment élevées pour être détectables¹¹². Les expériences sont menées dans un appareil similaire au standard manométrique des études de dissociation (voir la page 275), basé cette fois sur l'utilisation d'un tube d'HOFMANN*, avec un maintien en température, à 78 ou 100°C, grâce à un système de circulation de vapeur d'alcool ou d'eau (voir la figure X.7)¹¹³. Les premiers résultats de TROOST sont énoncés de la manière suivante : à 78°C, de l'hydrate de chloral est introduit de telle sorte qu'il se volatilise complètement et prend une tension de 117,5 millimètres de mercure ; de l'oxalate de potassium hydraté (environ un centimètre cube) est ensuite introduit, entraînant une lente augmentation de pression jusqu'à la valeur de 164,5 millimètre de mercure. Comme la tension de dissociation du sel f est de 53 millimètres¹¹⁴, TROOST en conclut que les deux valeurs se sont ajoutées à peu de choses près. Donc, pour lui, l'hydrate de chloral existe à l'état de vapeur non dissociée et son équivalent représente effectivement huit volumes¹¹⁵.



L'appareil comporte un tube d'HOFMANN, tube gradué retourné sur une cuve à mercure dont la variation de niveau indique la pression. Un système de circulation de vapeur, soit d'alcool soit d'eau permet d'obtenir des températures de 78 ou 100°C.

FIGURE X.7 – Appareil de TROOST pour mettre en évidence la non-dissociation de la vapeur d'hydrate de chloral [TROOST 1878, p. 411]

Cette note est saluée par DEVILLE, avec pour effet de réveiller les anciennes controverses sur les densités anormales (voir la page 205)¹¹⁶. Un article de WURTZ paraît alors très peu de

112. TROOST 1877a, p. 710-711.

113. Le détail du montage ne sera fourni par TROOST que plus tard. J'en donne une représentation en figure X.7 d'après un mémoire des *Annales de chimie et de physique* publié en 1878, récapitulant l'ensemble des travaux et la controverse avec WURTZ. Ce modèle est plus volumineux que celui utilisé initialement (300 à 400 centimètres cubes au lieu de 40 à 50) en raison des critiques de WURTZ [TROOST 1878, p. 410-411].

114. La tension de dissociation du sel est bien inférieure à $\frac{F}{2}$, égal à 58,75 millimètres.

115. TROOST 1877a, p. 711.

116. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1877.

temps après dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, à la séance du 7 mai, alors que la note de TROOST date du 9 avril. WURTZ y vise DEVILLE, qui selon lui « a pris occasion d'un travail de M. TROOST pour diriger une attaque en règle contre la loi d'AVOGADRO-AMPÈRE »¹¹⁷. Les mots sont forts et la controverse est cette fois virulente, alors qu'au début des années 1860, DEVILLE affichait une forme de distance avec les idées des atomistes. Ce qui montre également l'envie d'en découdre, c'est que WURTZ a le temps en l'espace d'un mois de reproduire les expériences de TROOST pour critiquer point par point ses arguments. L'angle qu'il adopte est révélateur du fait que les deux chimistes ne voient pas exactement la même chose à propos d'un même phénomène, conséquence des pratiques conceptuelles différentes en minéro-métallurgie et pharmaco-chimie. TROOST argumente exclusivement à partir des tensions de vapeur et de dissociation. WURTZ, de son côté, organise son raisonnement essentiellement par des bilans de matière. Il calcule d'abord la masse nécessaire d'hydrate de chloral pour obtenir, par volatilisation complète, la tension de 117 millimètre de mercure dans un espace de 40 à 50 centimètres cubes, ce qui aboutit à une très petite valeur (22 milligrammes) et remarque ensuite qu'il suffirait d'introduire par mégarde un milligramme d'eau avec l'oxalate de potassium pour obtenir une variation notable de la pression¹¹⁸. Il reproduit ensuite les expériences en faisant attention à cette cause d'erreur et les compare de plus à un mélange d'air et de vapeur d'eau à la place de l'hydrate de chloral. À chaque fois, il aboutit à la conclusion que la pression ne varie presque pas et que le sel hydraté se comporte avec l'hydrate de chloral comme avec une atmosphère humide alors que dans l'air sec, le sel libère de l'eau. Pour lui l'hydrate de chloral est donc totalement dissocié¹¹⁹. WURTZ va donc sur le terrain des raisonnements sur les tensions mais ne les considère pas suffisants. Il les complète de bilans de masse et de détermination de causes d'erreurs, ce qu'il faut rapprocher d'une mécanique chimique privilégiant le calcul des taux d'avancement¹²⁰. Un mois plus tard, il présente de nouvelles expériences, avec d'autres précautions expérimentales portant sur l'introduction du sel dans le tube sans risque d'introduire de l'eau parasite, confirmant les premières mesures¹²¹. Une thèse d'agrégation portant sur les densités de vapeur et présentée en 1878 par Paul CAZENEUVE, maître de conférences à la Faculté de médecine de Lyon, relate cet épisode en prenant parti pour WURTZ. Les termes y sont brutaux, qualifiant les conclusions de TROOST de « spécieuses » et les considérant comme des interprétations « vicieuses »¹²². À la séance du 2 juillet 1877, TROOST revient à la charge pour dire qu'il « n'a rien à changer à ses conclusions du 9 avril »¹²³. Pour contredire WURTZ, l'argument est cette fois la durée de l'expérience, l'oxalate de potassium mettant beaucoup de temps à se dissocier. TROOST affirme que le protocole utilisé par WURTZ était bien celui qu'il avait utilisé lui-même au départ mais que la lenteur du phénomène l'a conduit à en changer. Dans ce nouveau protocole, l'oxalate de potassium est soigneusement séché et privé d'air par un « séjour dans le vide », puis est placé dans un tube d'HOFFMAN de l'ordre de 300 centimètres cubes et y est maintenu aussi longtemps que nécessaire pour atteindre sa tension de dissociation. L'hydrate de chloral est introduit à ce moment seulement. Si ce dernier est dissocié, le sel doit donc reprendre de l'eau car la tension de la vapeur d'eau est supérieure à la tension de dissociation. Or

117. WURTZ 1877b, p. 979-980.

118. *Ibid.*, p. 980.

119. *Ibid.*, p. 983.

120. Comme par exemple dans la mécanique chimique de LEMOINE (voir la page 338).

121. WURTZ 1877a.

122. CAZENEUVE 1878, p. 47.

123. TROOST 1877b, p. 34.

TROOST affiche des résultats dans lesquels la tension totale ne change presque pas alors qu'elle diminue notablement si l'on introduit un mélange de vapeur d'eau et de chloral¹²⁴. Il en déduit que l'hydrate de chloral n'est pas dissocié. De nouvelles expériences sont présentée à la séance du 13 août, réalisées cette fois à la température de 100°C. TROOST en tire les mêmes conclusions¹²⁵. Il ne les modifiera d'ailleurs plus et les réaffirme à deux reprises dans les *Annales de chimie et de physique*, en 1878¹²⁶, puis en 1881¹²⁷.

L'entrée dans le débat de BERTHELOT, l'argument des chaleurs échangées et l'utilisation des appareils détectant des chaleurs de combinaison Dans cette séance du 2 juillet 1877, TROOST invoque également l'autorité de BERTHELOT, qui à son tour est entré dans le débat avec pour conséquence une nouvelle querelle avec WURTZ. En effet, en 1877, dans le cadre de ses recherches thermochimiques, BERTHELOT publie dans les *Annales de chimie et de physique* des données thermiques de l'hydrate de chloral, la chaleur spécifiques et les chaleurs de changement d'état, dans le but « de fournir quelque lumière » à la controverse entre TROOST et WURTZ¹²⁸. Par un calcul de chaleur de combinaison, il estime que « l'hydrate de chloral gazeux existe donc véritablement, comme composé distinct d'un simple mélange des deux vapeurs », allant donc dans le sens de TROOST et DEVILLE¹²⁹. Cette controverse opposant désormais trois partis montre donc que, sur fond de tensions accumulées à propos des notations atomiques et de la *loi d'AVOGADRO* *, chacun cherche à apporter un argument décisif par un fait de mécanique chimique dont l'énoncé dépend de la spécialité de chacun : les raisonnements sur les tensions de dissociation pour TROOST et DEVILLE, les bilans de matière pour WURTZ et les échanges de chaleur pour BERTHELOT.

La nouvelle controverse entre WURTZ et BERTHELOT, s'échelonnant sur huit mois, porte cette fois sur des appareils détectant des élévations de températures. WURTZ décide de répondre à BERTHELOT en cherchant à détecter expérimentalement une éventuelle chaleur libérée lors de la combinaison entre l'eau et le chloral anhydre, par une technique analogue à celle de DEVILLE pour le chlorhydrate d'ammoniac en 1863 ou BERTHELOT pour la décomposition de l'acide formique (voir la page 198). Cette première expérience, qui daterait de 1877, est décrite dans la séance du 28 juillet 1879 de l'Académie des sciences. L'appareil comporte un bain d'eau bouillante entourant une boule où se rencontrent les deux vapeurs après avoir circulé dans des serpentins également immergés dans le bain. Un thermomètre plonge dans la boule afin de détecter une éventuelle augmentation de température. La première version du montage provoque une condensation de l'hydrate de chloral qui abaisse la température. L'appareil est donc modifié pour éviter ce phénomène. WURTZ annonce alors ne déceler aucune élévation de température, ce qui prouve pour lui que les deux corps ne se combinent pas¹³⁰. BERTHELOT

124. TROOST 1877b, p. 33.

125. TROOST 1877c.

126. L'appareil définitivement adopté est présenté (voir la figure X.7). Les deux protocoles précédemment expliqués sont décrits puis un troisième dans lequel l'hydrate de chloral est d'abord introduit et vaporisé avant l'ajout d'un sel avide d'eau afin d'observer si l'eau éventuellement dissociée du chloral est absorbée. Rien n'est observé. Il en conclut que l'hydrate de chloral occupe à l'état de vapeur huit volumes comme l'avait annoncé DUMAS [TROOST 1878, p. 426].

127. Ce mémoire présente de nouvelles mesures et indique que WURTZ n'a jamais expérimenté sur le dispositif définitif présenté en figure X.7 [TROOST 1881a, p. 160].

128. BERTHELOT 1877, p. 536.

129. *Ibid.*, p. 549.

130. WURTZ 1879a.

attaque cette expérience une semaine plus tard, donnant à WURTZ des leçons de précision métrologique. L'échange entre les deux savants est vif et donne lieu à un grand nombre de notes et réponses dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* entre 1879 et 1880. BERTHELOT commence par indiquer qu'il a également fait ce type d'expérience avec l'appareil utilisé pour l'acide formique. Mais il affirme qu'on ne peut rien déceler quand les chaleurs dégagées deviennent très petites comme dans le cas de l'hydrate de chloral. Il appelle alors son « savant confrère WURTZ à reconnaître la justesse de ces remarques » et surtout, à comprendre qu'il est impératif pour ce type d'expérience d'utiliser un système dans lequel la boule de réaction est elle-même enveloppée de gaz dont la masse soit comparable à celle du gaz réagissant car sinon, le bain liquide « absorbe presque toute la chaleur dégagée », citant l'expérience de DEVILLE et la sienne sur l'acide formique¹³¹. La semaine suivante, WURTZ affirme que l'argument n'est pas recevable et montre que son appareil détecte bien une augmentation de température importante si l'on fait arriver du bioxyde d'azote et de l'oxygène, dont la chaleur de réaction est beaucoup plus élevée. Il finit sa publication en répondant ironiquement à l'objection de BERTHELOT selon laquelle la combinaison du chloral et de l'eau est lente : « Je ne veux pas trop contredire mon savant confrère lorsqu'il dit que ces vapeurs ne se combinent pas instantanément, mon opinion étant qu'elles ne se combinent pas du tout »¹³². Toujours à une semaine d'intervalle, BERTHELOT ne manque pas de défaire l'argument du bioxyde d'azote qui est peu convaincant en raison de la très forte différence de chaleur libérée par rapport à l'hydrate de chloral¹³³. Décidé à en découdre, WURTZ s'en prend alors la semaine suivante, le 25 août, au calcul de l'estimation de la chaleur de combinaison de l'hydrate de chloral de BERTHELOT en 1877 en montrant que la répercussion d'une incertitude de mesure d'une chaleur sur le calcul final est importante¹³⁴ puis présente, à la séance du 22 décembre 1879, un appareil qu'il a fait construire par le fabricant ALVERGNIAT pour tenir compte des critiques de BERTHELOT. Ce dernier comporte une double enveloppe. WURTZ prend soin de souligner que le mérite de cet appareil « en revient moins au chimiste qui les a imaginés qu'à l'artiste qui les a exécutés »¹³⁵, nouvelle flèche décochée contre BERTHELOT qui s'était attribué le mérite de cette disposition, et illustration du recours aux fabricants d'instrument comme figure neutre et arbitrale. Il ne constate pas non plus avec cet appareil d'augmentation de température puis essaie de clore la discussion en récapitulant tous les arguments qui, selon lui, montrent qu'on a affaire à un mélange de chloral anhydre et d'eau. Il répond en même temps à de nouvelles critiques de DEVILLE et aux expériences de TROOST¹³⁶. BERTHELOT critique la semaine suivante son manque de rigueur en comparant l'écart de température attendu et l'incertitude de mesure et en réclamant au passage la paternité du principe de construction de l'appareil¹³⁷. Après une nouvelle réponse de WURTZ, le 5 janvier 1880, réaffirmant que la vapeur est un mélange de chloral et d'eau¹³⁸, BERTHELOT publie le 19 janvier une série de mesures et le schéma d'un appareil grâce auquel il affirme avoir constaté une augmentation de température. L'appareil est donné en

131. BERTHELOT 1879c, p. 272.

132. WURTZ 1879c.

133. Sa critique initiale porte en effet sur la faiblesse de la chaleur de combinaison de l'hydrate de chloral [BERTHELOT 1879b].

134. WURTZ 1879b.

135. WURTZ 1879d, p. 1063.

136. *Ibid.*

137. BERTHELOT 1879d, p. 1100.

138. WURTZ 1880b.

figure X.8¹³⁹. La boule de réaction est entourée d'une masse de vapeur d'eau en circulation, de masse comparable à celle du gaz supposé réagir dans la boule. WURTZ répond immédiatement

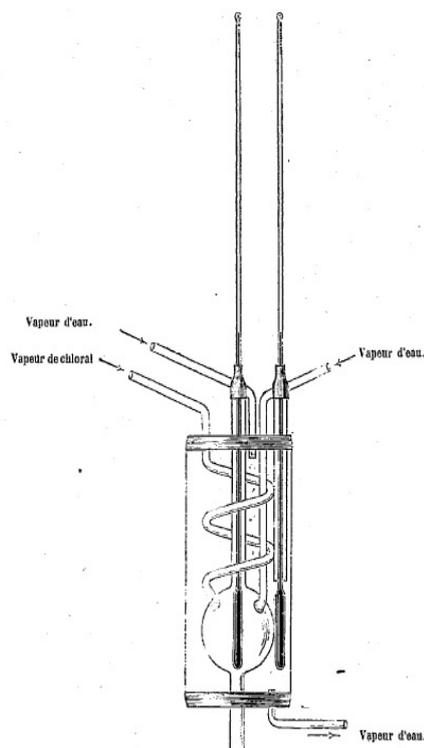


FIGURE X.8 – Appareil de BERTHELOT pour montrer le dégagement de chaleur de la combinaison de la vapeur d'eau et du chloral gazeux [BERTHELOT 1880b]

en indiquant que la nouvelle version de son appareil réalisait les mêmes conditions que celui de BERTHELOT et demande « la permission de prendre connaissance de l'appareil [de BERTHELOT] et d'étudier les conditions où il a opéré »¹⁴⁰. C'est ce qu'il fait effectivement et présente un mois plus tard, à la séance du 23 février, une critique de l'appareil de BERTHELOT en indiquant qu'il a reproduit ses expériences et qu'il a constaté que des gouttelettes se formaient dans les serpentins puis étaient projetées dans la boule de réaction alors que dans ses appareils ce phénomène est empêché grâce à des renflements en forme de boules sur les serpentins retenant le liquide condensé. Par ailleurs, il estime qu'en utilisant des serpentins de grand diamètre, des phénomènes de compression de la vapeur sont évités¹⁴¹. Il « met sous les yeux de l'Académie » deux appareils qu'il a utilisés, le premier étant celui à deux enceintes et le second un appareil à une seule enceinte placé dans un bain de vapeur réalisé dans une cuve en cuivre fermé par un couvercle en liège. On peut y constater la présence des boules sur les serpentins (voir la figure X.9). Cette fois, c'est DEVILLE qui répond en cherchant à arbitrer cette polémique. Il pense que l'expérience est délicate en raison de la nature des réactifs, c'est-à-dire des vapeurs susceptibles de se condenser alors que dans son expérience sur le chlorhydrate d'ammoniac, il avait utilisé des gaz non condensables (ammoniac et acide chlorhydrique). De toute façon, indique-t-il, il y a un problème de « logique expérimentale » dans ces expériences car deux corps pourraient très bien se combiner sans dégager de chaleur, comme l'iode et l'hydrogène par exemple¹⁴². C'est

139. BERTHELOT 1880b.

140. Voir la réponse de WURTZ à la suite du *Compte rendu de l'Académie des sciences* de BERTHELOT [ibid.].

141. WURTZ 1880a.

142. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1880.

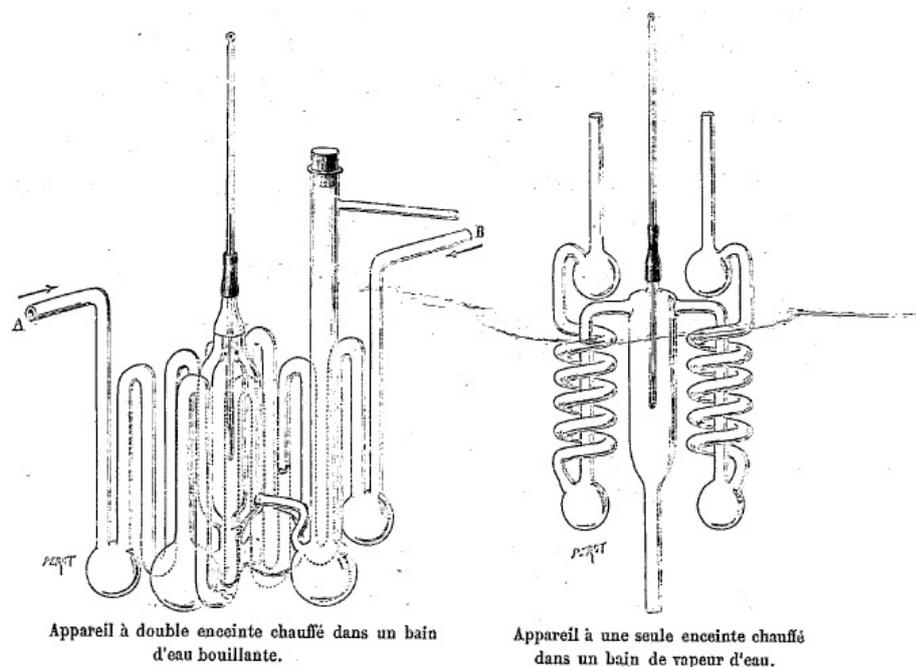


FIGURE X.9 – Appareils de WURTZ pour détecter le dégagement de chaleur de la combinaison de la vapeur d'eau et du chloral gazeux [WURTZ 1880a]

pourtant l'argument qu'il avait utilisé quinze ans plus tôt pour le chlorhydrate d'ammoniac ! Son intervention se termine par une citation restée célèbre et qui l'a classé parmi les opposants à toute forme d'atomisme : « je n'admets ni la loi d'Avogadro, ni les atomes, ni les molécules, ni les forces, ni les états particuliers de la matière, refusant absolument de croire à tout ce que je ne peux ni voir, ni même imaginer, et j'avoue que, si les combinaisons complexes se décomposaient toujours avant de se vaporiser, je n'en serai pas autrement affecté. Mais le tout c'est de le démontrer »¹⁴³. Avant d'en tirer des conclusions sur le positionnement philosophique de DEVILLE, il ne faut pas oublier le contexte de cette citation, celui d'une vive controverse sur la *loi d'AVOGADRO* * et les densités de vapeur. BERTHELOT, qui aime avoir le dernier mot, publie finalement quinze jours plus tard, le 8 mars, une dernière note sur le sujet en attaquant les expériences de WURTZ au motif cette fois que l'appareil avec une cuve en cuivre présente une masse de vapeur trop élevée et que la pression d'étude est basse si bien que la dissociation est augmentée. Ce phénomène est en effet bien reconnu désormais¹⁴⁴. Mais on le sent un peu lassé, concluant que « la question expérimentale [...] paraît résolue, [et qu'il] en abandonne le jugement aux hommes compétents »¹⁴⁵.

X.2.3.2 Un fait ou une expérience ne sont pas significatifs à eux seuls

Il était nécessaire de décrire historiquement dans ses détails ce type de controverse pour pouvoir en tirer une conclusion épistémologique. Une première remarque la concernant est que son apparence exacerbée est due au fait que le débat sur la *loi d'AVOGADRO* * est devenue très sensible et que ses protagonistes sont désormais des professeurs influents et connus. Ils ont alors tendance à utiliser l'Académie des sciences comme une arène et font de ce cas un

143. *Ibid.*

144. Voir en particulier les travaux de LEMOINE (voir la page 336).

145. BERTHELOT 1880a.

prétexte à un affrontement plus général. Ceci étant, les appareils ont une place prépondérante dans les discussions. Ils sont même régulièrement exhibés à l'Académie des sciences et jouent bel et bien un rôle dans l'argumentation en montrant, non pas ce qui est vrai, mais ce qui ne peut pas être considéré comme évident, ce qui mérite d'être discuté et les difficultés apparaissant quand on passe du raisonnement à l'expérience. Par ailleurs ils permettent d'affirmer une expertise, comme je l'ai analysé à propos de DEVILLE, et de placer les acteurs dans des positions de force lors des débats (voir la page 162). Mais à l'issue de ces controverses croisées, personne n'a réussi à convaincre son adversaire de la dissociation complète ou non de la vapeur d'hydrate de chloral. Aucune observation établie avec des appareils au fonctionnement pourtant désormais bien rôdé et construits par le fabricant renommé ALVERGNIAT n'a pu trancher cette question. La situation s'apparente à ce que Harry COLLINS appelle la « régression de l'expérimentateur », qui se produit lorsqu'une série de répliques expérimentales a pour but de tester une affirmation controversée. Les discussions sont infinies et forment un cercle vicieux car le « résultat correct » attendu n'est pas connu avec certitude. Par conséquent, l'appareil le plus adéquat pour confirmer ou infirmer l'affirmation n'est pas connu non plus. Un groupe d'acteur affirme avoir testé positivement l'affirmation avec un instrument qu'il considère comme adapté tandis qu'un autre objecte qu'il ne l'est pas et que l'affirmation à tester n'est par conséquent pas confirmée. La sortie du cercle vicieux ne peut se faire que lorsque ce qui doit être observé et le dispositif adéquat ont été simultanément désignés selon COLLINS¹⁴⁶. Il a ainsi analysé le cas de la détection des ondes gravitationnelles au début des années 1970¹⁴⁷. Dans son optique sociologique, la conclusion principale est que ce qui a contribué à réfuter définitivement au milieu des années 1970 les résultats du premier physicien, WEBER, annonçant la détection des ondes gravitationnelle, est l'habileté rhétorique d'un de ses opposants, GARWIN, à convaincre l'ensemble des physiciens d'accorder plus de crédibilité aux résultats négatifs¹⁴⁸. Pour COLLINS, ce n'est donc pas un argument expérimental ou théorique qui permet de clore la controverse mais un mécanisme social. Mais, si le schéma de la régression de l'expérimentateur éclaire bien le mécanisme général d'une controverse, la conclusion proposant que seule une victoire d'un groupe sur un autre au sens d'une domination sociale permet de briser le cercle vicieux est critiquable. Dans le cas de l'hydrate de chloral, on retrouve effectivement des discussions interminables sur l'aptitude des appareils à détecter ou non des phénomènes, sur la prise en compte de phénomènes parasites avec des désaccords profonds sur la structure de la matière et sur les mécanismes de sa transformation qui empêchent de tomber d'accord sur ce qui doit principalement être observé. Mais la controverse ne se résout pas en vertu de la plus grande faculté rhétorique d'un des acteurs à rallier la majorité des chimistes à sa cause. En fait, cette controverse précise ne se résout pas. Ses acteurs finissent par abandonner car il est temps pour eux de passer à autre chose. Elle va finir par s'atténuer par mise en relation avec d'autres cas similaires comme va le montrer la section suivante. C'est un ensemble de faits qui finit par être validé, qui plus est, je vais le montrer, de deux points de vue différents, ce qui conduit à un dualisme de leur interprétation. Il n'y a donc pas victoire d'un camp sur l'autre. Dans le contexte du conflit

146. H. COLLINS et PINCH 1993 (trad. 1994), p. 139.

147. Il a été résumé dans un petit ouvrage traduit en français, *Tout ce que vous devriez savoir sur la science* : [ibid., p. 126-147]. Voir aussi [H. M. COLLINS 1985 (ed. 1992), p. sqq. 79] et l'analyse de Léna SOLER [SOLER 2009, p. 294-297].

148. H. COLLINS et PINCH 1993 (trad. 1994), p. 142-145.

de plus en plus exacerbé entre atomisme et équivalentisme¹⁴⁹, la controverse sur l'hydrate de chloral est une sorte de point culminant que la notoriété des acteurs a laissée à l'histoire. En examinant les précédents débats sur les densités anormales datant du début des années 1860¹⁵⁰, on peut supposer que celui-ci aurait pu tourner différemment et que ces chimistes auraient pu tomber d'accord en admettant qu'une grande fraction de l'hydrate de chloral se sépare mais que la faible chaleur libérée à cette occasion est difficile à détecter¹⁵¹. Il ne faudrait pas voir dans ce conflit isolé une sorte d'incommensurabilité totale entre les positions et une incapacité des acteurs à se comprendre. Je crois qu'ils comprennent leurs points de vue respectifs mais n'ont pas envie de tomber d'accord sur ce cas particulier comme deux personnes n'auraient aucune envie de s'accorder parce qu'en arrière-plan, elles ont autre chose que le sujet d'une discussion à défendre. L'arrière-plan de ce débat est composé de la *loi d'AVOGADRO** et du cadre conceptuel le plus adéquat pour une mécanique chimique : les tensions de dissociation, les équilibres comme oppositions de réactions ou alors le critère des chaleurs de réaction. Finalement ce cas particulier de l'hydrate de chloral pourrait être évacué et n'a pas tellement d'importance à lui tout seul sur le plan du développement cognitif. En revanche, il est intéressant pour les tensions qu'il révèle sur le plan de l'atomisme et de la mécanique chimique dans le débat français. La question générale de l'état des vapeurs va continuer quant à elle avec d'autres acteurs et d'autres cas expérimentaux.

Pour comprendre comment des controverses peuvent se résoudre, il faut se tourner vers celles impliquant l'utilisation d'un formalisme comme le cas du désaccord sur les fractions de combustion initié par BUNSEN (voir la page 361) car dans un débat comme celui de l'hydrate de chloral, sont principalement mobilisées des expertises techniques et des manières d'envisager les phénomènes qui donnent infiniment lieu à des désaccords. L'appareil manométrique de TROOST par exemple colle à la *loi des tensions fixes**, à tel point que l'habitude de l'utiliser conduit à ignorer des phénomènes parasites qui ne semblent en revanche pas négligeables à WURTZ, ce dernier étant plutôt habitué à raisonner en terme de taux d'avancement d'une réaction chimique prenant place dans une enceinte close. Il ne pense alors pas que la présence de quantités infimes d'eau puisse être négligée. Quand à son tour, il utilise des appareils de détection d'augmentation de température, BERTHELOT lui oppose un savoir-faire dans ce domaine lié à sa longue expérience et sa familiarité avec les mesures de dégagement de chaleur. Dans ces débats, ce sont des technicités, des manières de manipuler des concepts en relation avec des techniques qui s'opposent, d'où le sentiment d'avoir affaire à des expérimentateurs qui ne perçoivent pas vraiment la même chose. Dans la section suivante, un autre type de controverse portant sur l'utilisation d'un formalisme algébrique montrera que ce dernier permet d'aboutir à un accord.

X.2.3.3 Un accord sur l'état des vapeurs de sels permis par des formules algébriques (1879-1883)

Mise en relation de plusieurs cas de vapeur de sels volatilisables Pendant la controverse sur l'hydrate de chloral, Rodolphe ENGEL (1850–1916), professeur de chimie médicale, et Albert MOITESSIER (1833–1889), professeur, tous deux à la Faculté de médecine de Montpellier,

149. Un bon exemple de débat au sujet de l'atomisme figure dans [WURTZ, BERTHELOT et H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1877].

150. Par exemple, le cas du bromhydrate d'amylène étudié par WURTZ (voir la page 211).

151. C'est ce que suggère par exemple CAZENEUVE dans sa thèse de 1868 (voir la page 371).

proposent un autre moyen d'examiner la dissociation de la vapeur¹⁵². Ils ont constaté qu'à 60°C, l'hydrate de chloral peut se volatiliser partiellement et prendre une tension de 146 mmHg¹⁵³ (tension dite « de dissociation »), mais qu'en présence de chloral anhydre à la tension de 200 mmHg, cette volatilisation n'a plus lieu. Pour eux, l'excès de chloral anhydre, supposé être un produit de la dissociation, exerce une action contraire à la décomposition. Cela veut donc dire que la vapeur de l'hydrate de chloral est constituée d'eau et de chloral anhydre¹⁵⁴. Ils expriment cette observation par la règle :

La dissociation d'un corps dont les deux composants sont volatils a lieu alors même que l'on met ce corps en présence de l'un des produits de la dissociation, tant que la tension de ce produit ne dépasse pas la tension de dissociation du corps à la température où l'on opère¹⁵⁵.

Leur énoncé postule que l'hydrate de chloral se volatilise en libérant deux gaz ce que contestent justement les membres de l'ENS. Cette observation, non suffisante pour convaincre DEVILLE et son camp, change cependant la manière de poser le problème. Dans les expériences de TROOST et de WURTZ, l'hydrate de chloral est complètement vaporisé et la question porte sur l'état de cette vapeur, TROOST considérant qu'elle n'est pas dissociée, ou très peu, et WURTZ pensant qu'elle est complètement décomposée. En ne provoquant qu'une volatilisation partielle de l'hydrate de chloral comme le font ENGEL et MOITESSIER, la situation se rapproche de celle d'un solide en équilibre avec un ou plusieurs gaz. Le problème de l'hydrate de chloral est donc abordé sous un autre angle, celui de la libération de gaz par un corps condensé pour lequel il existe désormais beaucoup de résultats. En modifiant l'excès d'un des constituants supposé de cette vapeur, il devient alors possible de faire varier les situations expérimentales. Les questions de l'atomisme, de la *loi d'AVOGADRO* * et de l'équilibre chimique deviennent ici étroitement liées et le formalisme de mécanique chimique va permettre de faire avancer l'ensemble.

Une correspondance sur ce sujet existe entre DEVILLE et ENGEL en 1879, quand ce dernier entreprend avec MOITESSIER ces études sur l'hydrate de chloral. J'en ai reproduit une partie en annexe E car elle représente une source jusqu'à présent peu exploitée¹⁵⁶. On y apprend que MARGOTTET, ancien élève de l'ENS (1870) puis agrégé-préparateur de 1876 à 1879¹⁵⁷, vient d'être admis au laboratoire d'ENGEL, illustration de la circulation en province des chimistes formés dans les laboratoires parisiens à cette époque. ENGEL prie DEVILLE de lui expliquer pourquoi il nie la faculté de ses expériences à montrer que la vapeur d'hydrate de chloral est majoritairement dissociée. Il lui demande également de clarifier la différence qu'il fait entre

152. R. ENGEL commence des études médicales à Strasbourg et les termine à Nancy après la perte de l'Alsace consécutive à la guerre de 1870. Il a également entrepris des études de pharmacie. Il est reçu docteur ès science à Paris en 1872 et à l'agrégation des facultés de médecine à Nancy en 1875 puis est nommé professeur de chimie médicale en 1877 à la Faculté de médecine de Montpellier en remplacement d'Antoine BÉCHAMP. En 1892, il devient professeur de chimie analytique à l'ECAM* [En ligne : *Engel Rodolphe (1850-1916) p. d.*, consulté en juin 2016]. Sur ENGEL, voir aussi : [LESTEL 2008b]. Pour quelques données sur Albert MOITESSIER : [Document d'archive en ligne : *Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880) p. d.*, consulté en avril 2016].

153. L'unité mmHg signifie « millimètres de mercure ».

154. Voir : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier II, 142, du 6 octobre 1879] et [MOITESSIER et ENGEL 1879].

155. *Compte rendu de l'Académie des sciences* du 28 avril [ibid., p. 863].

156. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, II, 142, lettre du 6 octobre 1879 d'ENGEL] et [ibid., II, 143, lettre du 12 octobre 1879].

157. DULOU et KIRRMANN 1973, p. 8.

dissociation et décomposition totale. À ce moment en effet, l'idée originelle de DEVILLE décrivant un état dissocié comme un lien particulier entre corps composé et corps simples n'est plus très bien comprise et pour ENGEL, la décomposition « est une dissociation complète » et la dissociation, une « décomposition limitée »¹⁵⁸.

Les deux chimistes montpelliérain poursuivent cette idée en 1881 en l'appliquant au carbonate anhydre d'ammoniaque ou « carbamate d'ammoniaque » résultant de l'association de deux molécules d'ammoniac et d'une molécule de dioxyde de carbone¹⁵⁹. Pour eux, ce sel formé à partir de deux gaz a de fortes chances de restituer ces deux gaz lorsqu'il se volatilise partiellement. Leur expérience repose sur l'utilisation d'un tube barométrique de deux mètres de long communiquant par un robinet à trois voies avec un manomètre et repose sur les étapes suivantes :

- Formation du solide dans le tube par introduction des deux gaz dans des proportions telles qu'au départ il reste un gaz en excès, par exemple le dioxyde de carbone à la pression atmosphérique. Le solide ne se dissocie pas dans ces conditions.
- Augmentation du volume, ce qui diminue la pression du constituant gazeux.
- Quand la pression arrive à la valeur de la tension de dissociation du solide, la dissociation commence, de l'ammoniac est libéré en même temps que du dioxyde de carbone. ENGEL et MOITESSIER affirment constater que la pression reste à la valeur de la tension de dissociation¹⁶⁰.

Cette « tension de dissociation » correspond à la tension totale qui serait prise par les deux gaz si on laissait le solide se volatiliser dans le vide. Elles ont été déterminées par l'allemand Alexandre NAUMANN en 1871, avec en complément les mesures de densités permettant de conclure, pour ce chimiste, que les deux gaz sont bien séparés¹⁶¹. August HORSTMANN a également travaillé en 1877 sur l'exemple du carbamate d'ammoniac pour donner une application à ses formules sur les équilibres basées sur l'entropie¹⁶². C'est aussi un exemple pour lequel la libération de deux gaz par le solide est globalement admise. Ce sel est donc l'objet de plusieurs recherches auxquelles vont se rajouter celles d'ISAMBERT en 1883. Plusieurs débats vont s'engager à son sujet, qui cette fois vont se résoudre.

La critique des membres de l'ENS* Après avoir croisé le fer avec DEVILLE à propos de l'hydrate de chloral, ENGEL et MOITESSIER voient leurs recherches sur le carbamate d'ammoniac attaquées par DEBRAY et ISAMBERT pour plusieurs raisons. Un problème d'antériorité est d'abord soulevé. Dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* de 1881, DEBRAY fait inscrire que « M. ISAMBERT a démontré récemment, d'une manière directe, que le sulfhydrate d'ammoniaque cesse de se volatiliser, à une température où sa tension est notable, dans un excès de l'un de ses composants »¹⁶³. Cette étude d'ISAMBERT, « Étude de la vapeur de bisulfhydrate d'ammoniaque », parue dans un *Compte rendu de l'Académie des sciences* en 1881, ne concerne pas la même espèce chimique mais s'intéresse à la même question, à savoir

158. [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier du 12 octobre 1879, II, 143].

159. $2 \text{NH}_3 + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{NCOONH}_4$.

160. ENGEL et MOITESSIER 1881b, p. 596.

161. [*ibid.*, p. 596]. Dans son article dans l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY, LEMOINE synthétise les résultats de ces expériences [LEMOINE 1882, p. 110-112].

162. Sur ces travaux sur les équilibres de 1873, voir la page 367 ; les travaux sur le carbamate d'ammoniac figure dans [HORSTMANN 1877].

163. ENGEL et MOITESSIER 1881b, p. 597.

la composition des vapeurs issues de la dissociation d'un sel en présence d'un des constituants gazeux ¹⁶⁴. Dans un appareil similaire à celui d'ENGEL et MOITESSIER, formé d'un tube barométrique, les tensions de dissociation sont d'abord mesurées. La mesure des pressions atteintes en présence d'un gaz inerte, comme l'hydrogène ou l'azote, donne la somme de la pression de ce gaz et de la tension de dissociation. En revanche, l'expérience conduite en présence d'un des constituants, l'ammoniaque ou l'hydrogène sulfuré conduit à une pression totale inférieure à la somme de la tension de dissociation et de la tension du constituant en excès. Après quelques autres expériences complémentaires, la conclusion pour ISAMBERT est que le solide s'est donc moins dissocié en présence d'un de ses constituants ¹⁶⁵. La deuxième conclusion est que la tension de dissociation diminue très rapidement si l'excès d'un des deux constituants augmente. Au final, ISAMBERT conclut qu'en présence d'un excès de gaz constituant le solide, la tension totale sera supérieure à la tension de dissociation du sel ¹⁶⁶, ce qui contredit l'une des observations d'ENGEL et MOITESSIER, mais que la partie de cette tension totale due à la dissociation du solide est inférieure à la valeur que l'on trouverait pour une volatilisation dans le vide. L'effet est symétrique, c'est-à-dire identique que l'on prenne un excès d'ammoniac ou d'hydrogène sulfuré. Enfin, pour lui, c'est un « résultat purement expérimental » qui ne permet pas d'établir quoi que ce soit sur la composition des vapeurs. Le cas du carbamate d'ammoniaque est cité, mais sans référence d'auteur. On ne sait donc pas s'il pense aux résultats de NAUMANN ou a eu connaissance des expériences d'ENGEL et MOITESSIER ¹⁶⁷. Je n'ai pas reconstitué l'ensemble des échanges qui suivent la réclamation d'antériorité de DEBRAY en 1881, mais si l'on en croit une communication d'ENGEL et MOITESSIER quelques mois plus tard précédant un article d'ISAMBERT sur le sujet du carbamate d'ammoniaque, ils auraient aussi abordé l'étude du sulfhydrate d'ammoniaque en 1879 ¹⁶⁸. ISAMBERT présente ensuite des mesures analogues sur le carbamate d'ammoniaque, mais à température plus élevées que ses rivaux tout en précisant à nouveau que les mesures « ne suffisent pas cependant pour rien affirmer sur la constitution des vapeurs émises par ces corps » ¹⁶⁹. Il s'agit donc d'un conflit très mal engagé, cumulant une controverse sur l'état des vapeurs, un désaccord sur une règle concernant la somme des pressions en présence d'un excès d'un constituant et une querelle d'antériorité pour couronner le tout ! Pourtant, ses protagonistes vont tomber d'accord.

Un formalisme algébrique comme élément de résolution de la controverse C'est un raisonnement à partir de relations algébriques qui va permettre à ISAMBERT de revoir son opinion sur l'état des vapeurs. Dans une autre publication de 1882 concernant des sels résultant de la combinaison de deux gaz, « sur le bisulfhydrate et le cyanhydrate d'ammoniaque », ISAMBERT cherche à établir la formule $\frac{P^2}{4} = (h + x)x$ dans laquelle P représente la pression prise par le sel quand on le laisse se dissocier seul dans le vide, h la pression d'un des constituants du sel rajouté en excès, soit l'ammoniac, soit l'acide sulfhydrique, dans le cas du sulfhydrate d'ammoniaque et $2x$ la tension de dissociation du sel dans ces conditions, c'est-à-dire en présence d'un

164. Voir : [ISAMBERT 1881a]. Le sulfhydrate d'ammoniaque résulte de la combinaison de l'ammoniac et de l'acide sulfhydrique ou encore, l'hydrogène sulfuré, en notation actuelle H_2S . ISAMBERT note ce sel $AzH^3H^2S^2$.

165. Encore une fois, il faut noter que cette conclusion nécessite de contrôler plusieurs hypothèses, dont celle de l'absorption de gaz par le solide. L'expérience ne parle pas d'elle-même [ibid., p. 920].

166. Mesurée si on le place dans le vide.

167. ISAMBERT 1881a, p. 921-922.

168. ENGEL et MOITESSIER 1881a, p. 730-731.

169. ISAMBERT 1881b, p. 734.

excès d'un des constituants. C'est une formule proposée par HORSTMANN, indique-t-il, donc provenant du formalisme thermodynamique¹⁷⁰. Cette équation traduit le fait, pour un utilisateur admettant *a priori* la séparation de la vapeur, que le produit des pressions partielles des deux constituants est constant à une température donnée mais pour ISAMBERT, rien ne dit qu'il y a séparation. Mais comme la relation contient deux paramètres mesurables, P et $2x$, une éventuelle discussion contradictoire peut prendre pour point de départ leur estimation expérimentale puis la vérification de la relation algébrique. Pour le cyanhydrate d'ammoniac, le raisonnement est le même¹⁷¹. Les expériences montrent un phénomène qui permet à ISAMBERT d'expliquer pourquoi ENGEL et MOITESSIER ont cru constater que la dissociation d'un sel s'arrête si la tension du constituant mis en excès est supérieure à la tension de dissociation du sel¹⁷². Autrement dit la constatation d'ENGEL et MOITESSIER n'est pas une règle mais un cas particulier.

Le même type de formalisme permet de traiter le cas du carbamate d'ammoniac dans une autre publication de 1883, « Dissociation du carbonate anhydre d'ammoniaque en présence d'un excès de ses éléments »¹⁷³. Le cas est différent car le carbonate anhydre d'ammoniaque ou « carbamate d'ammoniaque » résulte de l'association de deux molécules d'ammoniac et d'une molécule de dioxyde de carbone. Il n'y a donc pas cette fois un rôle symétrique des deux constituants, ce qui est intéressant pour tester des formules mathématiques. Cette fois, ISAMBERT considère comme probable que la dissociation du solide donne deux gaz mais le début de son article n'en fait qu'une hypothèse. Une formule donnée par LEMOINE, HORSTMANN, GULDBERG et WAAGE établie en supposant que la vapeur du sel se dissocie totalement est ensuite citée : $x^2y = C$ où x désigne la pression de l'ammoniac, y la pression de l'acide carbonique et C une constante à une température donnée¹⁷⁴. Pour étudier le cas de la dissociation dans un excès de l'un des constituants, la formule est transformée pour être reliée aux paramètres mesurables. Tout d'abord, p , la pression que prendrait le sel dans le vide, sans excès de l'un ou l'autre des réactifs permet d'écrire¹⁷⁵ :

$$x^2y = \frac{4p^3}{27}$$

Deux formules sont ensuite écrites selon le réactif mis en excès :

$$(3a + 2b)^2 \cdot b = 4p^3$$

170. ISAMBERT 1882, p. 958.

171. Le cyanhydrate d'ammoniac résulte de la combinaison d'un volume d'ammoniac avec un volume d'acide cyanhydrique (NH_3 et HCN avec les notations actuelles).

172. L'explication détaillée est complexe. Après des analyses, ISAMBERT affirme qu'il s'agit d'un phénomène de « compensation », c'est-à-dire que la valeur de tension de l'acide cyanhydrique (je comprends qu'il s'agit de la tension de vaporisation) baisse en présence de cyanhydrate d'ammoniac si bien que la somme des tensions reste constante. La présence de cyanhydrate d'ammoniaque dans le mélange prouve que le sel s'est volatilisé et donc, que la dissociation n'a pas été bloquée [ISAMBERT 1882, p. 959-960].

173. ISAMBERT 1883.

174. *Ibid.*, p. 1213.

175. Cette formule s'obtient en écrivant que $x = \frac{2p}{3}$ et $y = \frac{p}{3}$ c'est-à-dire en supposant que l'ammoniac représente les deux-tiers de la pression totale et le dioxyde de carbone, le tiers.

pour un excès a d'ammoniac, b représentant alors la pression de vapeur du sel ¹⁷⁶.

$$(3a + b) \cdot b^2 = p^3$$

pour un excès a d'acide carbonique ¹⁷⁷. En vérifiant par l'expérience que les formules conviennent, il conclut que dans ce cas, on peut admettre que la vapeur est bien séparée en ammoniac et dioxyde de carbone ¹⁷⁸. Le formalisme a donc dans ce cas permis de mettre les acteurs de la controverse d'accord sur les faits.

X.2.4 Le rôle du formalisme mathématique dans la résolution des controverses, à distinguer de la quantification expérimentale

Il est possible maintenant de mettre en perspective les différentes controverses analysées dans ce chapitre pour comprendre comment agissent les formalismes sur les situations de faits contestés et le rôle qu'y jouent les appareils. Les cas des sels volatils montrent que des controverses peuvent se résoudre, non pas par la domination sociale d'un camp sur l'autre mais par un accord sur la correspondance entre un formalisme et le résultat d'expérience. Mais, ce qui est remarquable sur le plan épistémologique, c'est que ce formalisme est basé sur deux types de cadres conceptuels et se démontre de deux manières différentes correspondant soit à l'approche thermodynamique, soit à l'approche de l'action inverse. Georges LEMOINE le montre dans un chapitre écrit dans l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY ¹⁷⁹. Le cas de ces sels volatils permet donc à la fois de faire avancer les réflexions de mécanique chimique vers une convergence formelle en résolvant une controverse mais participe en même temps à la mise en place d'un dualisme théorique. Dans son premier ouvrage de thermodynamique chimique, reproduction de la thèse qu'il n'a pas eu le droit de soutenir, DUHEM reprend cet exemple du carbamate d'ammoniaque en se plaçant lui aussi dans la position du sceptique par rapport à l'hypothèse de la dissociation des vapeurs mais en montrant comment le formalisme qu'il développe conduit finalement à la conclusion d'une vapeur dissociée ¹⁸⁰. Le deuxième aspect important à propos de cette controverse impliquant ISAMBERT, ENGEL et MOITESSIER est que contrairement à celle sur l'hydrate de chloral entre TROOST, WURTZ et BERTHELOT, des faits concernant plusieurs sels sont confrontés les uns aux autres d'une part et que la discussion finit par porter sur une formule algébrique dont les variables sont potentiellement quantifiables et mesurables d'autre part. En raison de cette mathématisation de plusieurs cas, les concepts, notamment celui de tension de dissociation, ont une définition moins équivoque car ils sont liés entre eux par des relations algébriques. Un accord rationnel entre les acteurs est alors possible.

Un parallèle peut être fait entre cette controverse sur l'état des vapeurs et celle concernant les flammes déclenchée par BUNSEN et résolue par la « théorie des flammes » de VICAIRE ¹⁸¹.

176. Pour trouver cette formule, il faut remplacer x par $a + \frac{2}{3} \cdot b$, c'est-à-dire la pression de l'excès d'ammoniac plus la tension de l'ammoniac qui représente les deux-tiers de la tension de dissociation dans l'hypothèse d'une séparation complète des deux gaz, et y par $\frac{b}{3}$, qui représente la tension de dioxyde de carbone.

177. Pour trouver cette formule, il faut remplacer x par $\frac{2}{3} \cdot b$, c'est-à-dire la pression de l'ammoniac qui représente les deux-tiers de la tension de dissociation dans l'hypothèse d'une séparation complète des deux gaz, et y par $a + \frac{b}{3}$, qui représente la tension totale de dioxyde de carbone [ISAMBERT 1883, p. 1213].

178. *Ibid.*, p. 1215.

179. Je développe cet exemple en page 385.

180. DUHEM 1886, p. 76-77.

181. [VICAIRE 1870, p. 152] et voir la page 361.

Ce dernier définit la *tension de dissociation* comme une fonction représentable graphiquement. Les liens logiques établis sont alors imposés par les représentations graphiques et ouvrent de nouvelles questions. Les discussions peuvent se faire étape par étape à la manière d'un raisonnement hypothético-déductif et la conclusion de VICAIRE l'emporte sur le plan de la logique sur celle de BUNSEN qui affirme avoir mis en évidence des discontinuités dans les proportions combinées au sein d'une flamme (voir la page 361). Même si le raisonnement de VICAIRE comporte des approximations, à partir du moment où les conséquences de celles-ci sur le résultat d'un calcul sont contrôlables par une observation, sa conclusion acquiert un plus haut degré de vraisemblance que celle de BUNSEN, parce qu'elle l'englobe et parce qu'elle est conforme à ce qui a été mis en évidence dans les expériences de dissociation.

Cette étape cognitive, qui correspond à la création d'un *formalisme*, est différente d'une situation de preuve par la mesure et de la quantification expérimentale, qui existe bel et bien dans la controverse sur l'état des vapeurs ou dans celle sur les flammes mais qui n'est pas toujours décisive en général. En soi, une mesure ne tranche pas nécessairement plus qu'un fait qualitatif. Il faut que cette mesure soit associée à un formalisme présentant la perspective d'une explication plus générale. Par exemple, BUNSEN fait des mesures, c'est même l'objectif de son appareil, mais elles sont insuffisantes à prouver son affirmation de l'existence d'une discontinuité dans les combinaisons entre combustible et comburant. Des critiques peuvent toujours être adressées au principe de mesure¹⁸², comme dans le cas de la controverse sur l'hydrate de chloral, et cette mesure, aussi précise soit-elle, ne peut pas démontrer une affirmation non transposable à d'autres cas de figures. Ce qui est efficace dans les relations proposées pour les sels, c'est qu'elles englobent beaucoup de cas de figure possibles, avec différents corps, avec ou sans excès de l'un ou l'autre des constituants. Dans le cas de la théorie de VICAIRE sur les flammes, les situations identifiées par BUNSEN sont englobées dans un réseau de courbes expliquant d'autres types de phénomènes. L'étape cognitive décisive consiste donc en une traduction des concepts par un formalisme qui les organise dans des rapports de logique et qui rassemble un grand nombre de faits. Un formalisme n'est pas nécessairement une équation. Par définition c'est un langage de signes formels. Il peut être géométrique ou symbolique. Les formules chimiques par exemple sont un formalisme sur lesquelles des raisonnements peuvent être tenus par exemple. La question de la mesure précise n'est pas toujours présente selon les époques et les domaines scientifiques considérés. Il n'est pas forcément nécessaire de disposer de beaucoup de mesures pour valider un formalisme mais il se trouve qu'à la fin du XIX^e siècle, l'argument métrologique est présent dans la plupart des sciences physiques (voir la page 22), si bien que les chimistes portent l'effort sur la recherche de formalismes algébriques qui se prêtent à la vérification métrologique. J'y vois un caractère de la future *chimie physique*.

L'accord sur un formalisme portant sur un groupe de faits résout les controverses mais conduit aussi à la recherche de structures théoriques. C'est pourquoi les théories se proposant de rendre compte directement des faits, et non pas celles qui ont pu inspirer leur recherche ou la conception d'appareils permettant de les établir, vont succéder à ces formalismes de plus en plus nombreux. Finalement, les théories organisent faits, concepts et formalismes dans un ensemble très large. Or, comme ces constructions formelles ne se détachent pas complètement, elles non plus, de leur base technique, les futures théories gardent un lien avec les domaines technoscientifiques d'origine, ce qui constitue une forme de contingence de la connaissance scienti-

182. Voir ce qu'en disent LE CHATELIER et MALLARD [MALLARD et LE CHATELIER 1883, p. 389].

fique prolongeant la situation constatée à la fin de la première partie où deux cadres conceptuels liés à des objets techno-scientifiques minéro-métallurgiques ou pharmaco-chimiques s'opposaient.

X.3 Deux interprétations théoriques pour la relation algébrique de l'action des masses et deux disciplines en perspective

X.3.1 Interprétation duale de la loi d'action des masses

Deux formalismes pour décrire l'équilibre chimique préparant deux théories de nature différentes sont donc identifiés. En relation avec le système d'explication de la dissociation, un premier de type thermodynamique se développe à la suite des travaux de HORSTMANN (voir la page 367) ayant pour effet de rendre cette théorie de la chaleur adaptable à la mécanique chimique. Par exemple, l'américain Josiah Willard GIBBS (1839–1903) publie en 1876 le mémoire « On the Equilibrium of Heterogeneous Substances »¹⁸³ ou l'inspecteur général des Mines français François MASSIEU (1832–1896), nommé à la tête du sous-arrondissement minéralogique de Rennes en octobre 1861 et y donnant un cours de géologie et de minéralogie à la Faculté des sciences, définit en 1870 les fonctions caractéristiques de thermodynamique¹⁸⁴. Ces résultats ainsi que ceux de Hermann von HELMHOLTZ constitueront la base de la thèse de Pierre DUHEM, entré à l'ENS* en 1882, *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*. Cette thèse qu'il n'a pas eu le droit de présenter dans le domaine des sciences physiques mais publiée en 1886¹⁸⁵ correspond au milieu des années 1880 à l'émergence de démarches théoriques complètes sur la réactivité chimique. De même, Henry LE CHATELIER publie en 1888 *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, véritable traité de mécanique chimique. Son approche est particulière dans la mesure où il n'adopte pas dans un premier temps une démarche aussi déductive que DUHEM ou GIBBS et affiche même quelques réserves à l'égard de la thermodynamique mais ses équations rejoignent celles des thermodynamiciens¹⁸⁶.

D'un autre côté, avec LEMOINE, un formalisme de *l'action inverse* adapté à la voie sèche se développe à la suite des réflexions de 1864/1867 de GULDBERG et WAAGE qui ne portaient que sur la voie humide. Le traité de BERTHELOT de 1879 consacré principalement aux chaleurs de réactions expose pour sa part la recherche d'un critère de possibilité d'une réaction sous forme d'une chaleur¹⁸⁷ et interprète tout équilibre comme une réaction limitée par son inverse¹⁸⁸. Comme LEMOINE, il considère que les systèmes « homogènes », constitués par

183. Traduit en 1899 par Henry LE CHATELIER sous le nom *Équilibre des systèmes chimiques* [GIBBS 1876 (trad. 1899)].

184. Voir : [NIVOIT 1897].

185. Pour la correspondance entre la thèse et ce traité : [BROUZENG 1987, p. 37], [ANTZOULATOS 2016, p. 509-510].

186. Je donne quelques éléments en page 389. J'ai montré dans une contribution à un colloque sur les Ingénieurs civils des Mines en décembre 2014 que son approche doit justement être située dans le prolongement des réflexions de ses prédécesseurs, professeurs des Mines, plus que dans celle d'une application directe de la thermodynamique [LE MEUR 2016b].

187. Voir ses huit « théorèmes » [BERTHELOT 1879a, p. 14-43, Tome 1].

188. *Ibid.*, p. 37, Tome 2.

exemple d'un seul état liquide ou gazeux, offrent le plus de netteté pour l'établissement des lois de l'équilibre¹⁸⁹. Dans le cas des réactions hétérogènes, il existe pour lui une relation de partage à la surface de séparation entre les différents états de la matière déterminant un rapport constant entre les « poids [d'un] corps renfermés dans l'unité de volume de chacune de ces deux portions [c'est-à-dire de chaque phase] »¹⁹⁰. Dans ce cas seulement, peut exister une tension de dissociation et l'on voit donc que BERTHELOT fait de la *loi des tensions fixes** un cas particulier. Replacée dans l'approche de l'action inverse, la thermochimie de BERTHELOT ne doit donc pas être vue comme une thermodynamique balbutiante empêtrée dans la confusion entre potentiel thermodynamique et chaleur de réaction. La thermochimie telle que la conçoit BERTHELOT fonctionne de pair avec la conception de mécanismes chimiques formés de réactions élémentaires : la chaleur de réaction donne le critère qui permet à un acte élémentaire de se produire et la *loi de HESS ** donne le calcul de la chaleur dégagée totale, je l'ai montré en page 230. C'est pourquoi, comme le souligne E. ANTZOULATOS, il n'est finalement pas étonnant que BERTHELOT passe d'un questionnement sur les équilibres d'« éthérification » à un programme de thermochimie, en raison de sa volonté de développer la synthèse organique¹⁹¹. Dans cette approche, le chimiste doit ensuite reconstruire le *mécanisme*, démarche indispensable en chimie organique ou dans la chimie des sels en raison de la complexité des mélanges réactionnels. Au passage, il faut remarquer que l'ensemble de ces réflexions continue à définir de nouveaux concepts comme celui de réaction simple ou ceux d'homogénéité et d'hétérogénéité, fondamentaux pour BERTHELOT et LEMOINE, et qui finissent par jouer un rôle important en thermodynamique également¹⁹².

Les relations mathématiques caractérisant les équilibres se rejoignent finalement dans leur forme, ce sont des fractions rationnelles comportant des concentrations ou des pressions, mais sont justifiées par des interprétations différentes. Un exemple emprunté au traité de Henry LE CHATELIER *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* de 1888¹⁹³ est donné en figure X.10.

Elles peuvent être justifiées soit par des démonstrations thermodynamiques, soit par un raisonnement basé sur l'expression mathématique des vitesses d'une réaction et de son inverse. L'article de LEMOINE dans l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY rédigée à partir de 1882 montre ce dualisme. Par exemple, pour le carbamate d'ammoniac, LEMOINE expose son approche, analogue à celle de GULDBERG et WAAGE consistant à écrire une égalité de vitesses entre décomposition et recomposition, à supposer que la recomposition se fait à une vitesse proportionnelle au produit $p_2 \cdot p_3^2$ (p_2 représentant la pression de dioxyde de carbone et p_3 , celle d'ammoniac) et enfin à écrire que la vitesse de décomposition est constante parce que se produisant à la surface d'un solide. L'égalité en résultant est du type $p_2 \cdot p_3^2 = C$ (C étant une constante à une température donnée)¹⁹⁴. Une démonstration d'HORSTMANN, donnée en 1877 et réexpliquée par

189. *Ibid.*, p. 70-71, Tome 2.

190. *Ibid.*, p. 97, Tome 2.

191. ANTZOULATOS 2016, p. 227.

192. Dans les travaux de GIBBS de 1876, *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*, les concepts de phase et variance sont introduits. Ils permettent de caractériser l'hétérogénéité d'un milieu. Cet ouvrage a été traduit par Henri LE CHATELIER en 1899 [GIBBS 1876 (trad. 1899)]. La phase est définie comme une masse caractérisée par son état et sa composition et la variance est le nombre de degrés de liberté d'un système. LE CHATELIER explique également ces notions dans [LE CHATELIER 1899].

193. [LE CHATELIER 1888]. Ce traité est la synthèse de nombreuses publications sur ce thème depuis 1884.

194. Les formules sont ensuite transformées d'une manière un peu différentes de celle d'ISAMBERT [LEMOINE 1882, p. 284].

cide iodhydrique de M. Lemoine. On constate que dans ce cas l'état d'équilibre du système est sensiblement indépendant de la pression, et que l'influence de l'action de masse, des proportions des corps en présence peut être représentée par une formule telle que :

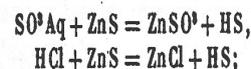
$$\frac{p(\text{HO})}{p'(\text{H})} = \text{constante}$$

dans l'action de la vapeur d'eau sur le fer,

$$\frac{p(\text{I}) \times p'(\text{H})}{p''(\text{HI})} = \text{constante}$$

dans la dissociation de l'acide iodhydrique.

Action des acides sur les sulfures. — 2^o Expériences de M. Ostwald sur la décomposition du sulfure de zinc par les acides :



ici les corps solubles sont au nombre de trois, le sulfure de zinc seul étant insoluble, l'équation d'équilibre est :

$$\frac{C^{\circ}\text{O}}{C^{\circ}\text{S}, C^{\circ}\text{H}} = K \quad \text{pour} \quad \frac{\text{SO}^{\circ}\text{Aq}}{\text{ZnO}, \text{SO}^{\circ} + \text{HS}}$$

FIGURE X.10 – Exemples de relations traduisant un équilibre chimique données par Henry LE CHATELIER en 1888. À gauche, un exemple concernant des gaz, à droite un exemple concernant des solutions [LE CHATELIER 1888, p. 109, 152]

LEMOINE¹⁹⁵, aboutit à une égalité du même type suite à un raisonnement partant de l'entropie. Ainsi, pour le sujet particulier de l'équilibre chimique, l'habitude sera progressivement prise de nommer toute relation algébrique d'équilibre « loi d'action des masses », tandis que la *loi des tensions fixes** sera finalement considérée comme improprement généralisée¹⁹⁶. La convergence de ces formalismes permet aux chimistes de tomber d'accord sur le fait que des vapeurs de sels sont séparées en deux gaz par exemple mais l'explication de l'équilibre, concept central autour duquel s'organisent toutes les autres questions de mécanique chimique, est duale si bien que la mécanique chimique finit par se scinder en deux perspectives théoriques distinctes. L'une recherche des superpositions d'états d'équilibres thermodynamiques et l'autre des enchaînements de réactions caractérisées par leurs vitesses.

X.3.2 La synthèse théorique de VAN'T HOFF

En 1884, J.-H. VAN'T HOFF synthétise cette tendance dans son premier traité de mécanique chimique, *Études de dynamique chimique*¹⁹⁷. Écrit en français, il contient des citations de travaux de lui-même, BUNSEN et ROSCOE puis de plusieurs chimistes français, DEVILLE, TROOST, LEMOINE ou BERTHELOT. En regroupant beaucoup de travaux de la période étudiée ici, il est comparable à la contribution de LEMOINE à l'encyclopédie de FRÉMY en 1882. Dans l'introduction, VAN'T HOFF donne plusieurs perspectives nouvelles qu'il considère comme une évolution de la chimie vers une « période rationnelle ». Il indique, en partant de la nécessité de relier « la formule de constitution d'un corps à ses propriétés », une sorte de classification dans laquelle on peut identifier la future organisation de la chimie physique¹⁹⁸. Il distingue

195. [LEMOINE 1882, p. 359]. Article original : [HORSTMANN 1877].

196. Sur la critique de la généralisation de la loi des tension fixe, voir par exemple : [LE CHATELIER 1888, p. 9]. Sur la tendance à nommer « loi d'action des masses » toute relation algébrique traduisant l'équilibre chimique, voir le traité de NERNST : [NERNST 1893 (ed. et trad. 1912), p. 1-11]. Dans un article de 1916, Georges URBAIN critique la posture de DEVILLE qualifiant en 1864 les idées de BERTHOLLET d'« idées obscures » alors que, selon lui, les idées de DEVILLE sont « à peu près celles [de] BERTHOLLET » [URBAIN 1916, p. 71]. Dans une volonté d'écrire une histoire linéaire des idées, URBAIN ne comprend pas pourquoi DEVILLE avait rejeté aussi violemment l'expression « loi d'action de masse » car celle-ci est devenue au début du XX^e siècle générale mais pour DEVILLE, il s'agissait de rejeter l'idée d'une force déterminée par la masse.

197. VAN'T HOFF 1884.

198. *Ibid.*, p. 2.

deux ensembles : les propriétés physiques¹⁹⁹ et les propriétés chimiques, c'est-à-dire pour ces dernières, « les données relatives à la transformation chimique d'un corps », soit encore, la mécanique chimique, qu'il appelle pour sa part **dynamique chimique***. Il donne alors un panorama des différentes approches de « la transformation chimique limitée » dont l'état final peut être appelé « équilibre chimique » et propose la notation avec une double flèche définitivement adoptée par la suite²⁰⁰ (voir la figure X.11).

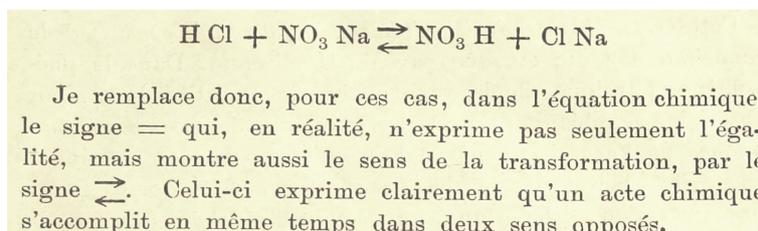


FIGURE X.11 – Introduction du symbolisme de la double flèche pour l'équilibre chimique par VAN'T HOFF [VAN'T HOFF 1884, p. 5]

Globalement, son résumé montre qu'il considère un équilibre comme le résultat d'une opposition entre deux réactions et se situe donc plutôt dans le prolongement de l'approche de PFAUNDLER²⁰¹. Mais il souligne aussi la nécessité de relier l'équilibre chimique aux principes de la thermodynamique afin de rectifier le principe du travail maximum et de rendre compte de l'influence de la température sur l'équilibre²⁰². Le plan de son traité, qui ne concerne que la « dynamique », soit l'explication des transformations chimiques, est formé de trois parties : la « marche de la transformation chimique » puis les « équilibres » et enfin une réflexion sur un moyen d'exprimer l'affinité sous forme d'un travail de forces chimiques²⁰³. La première partie est entièrement axée sur le concept de vitesse de réaction qui s'exprime par une relation du type $k \times C^n$ (C désignant ce que VAN'T HOFF appelle « la concentration du système » et k une constante ; voir la figure X.12). L'exposant n correspond à la « molécularité », terme qu'il préfère rendre central par rapport à celui « d'action de masse ». Il faut aussi alors identifier les réactions simples à la base de « plusieurs transformations consécutives ou simultanées »²⁰⁴. On retrouve ici les idées développées par BERTHELOT, GULDBERG, WAAGE ou LEMOINE²⁰⁵. La relation est faite à la fin de cette partie entre vitesse de réaction et température. Sans donner de justification détaillée pour son calcul, VAN'T HOFF aboutit à une relation du type de celle présentée en figure X.13. Cette relation dérive d'une autre écrite à propos des équilibres chimiques commentée ci-après.

Dans la deuxième partie, VAN'T HOFF explique que l'on peut obtenir des relations d'équilibre par deux considérations, soit celles de l'action inverse, soit celles de la thermodynamique à la manière d'HORSTMANN. Sans démonstration (voir la figure X.14), il donne alors une relation caractérisant la constante d'équilibre et la température. D'après Keith J. LAIDLER, il

199. Ce domaine correspond à la relation entre structure des molécules et propriétés telles que le pouvoir réfringent [*ibid.*, p. 2].

200. *Ibid.*, p. 3-5.

201. *Ibid.*, p. 5.

202. *Ibid.*, p. 10-11.

203. *Ibid.*, p. 177.

204. *Ibid.*, p. 9.

205. Voir les pages 223, 237 et 333.

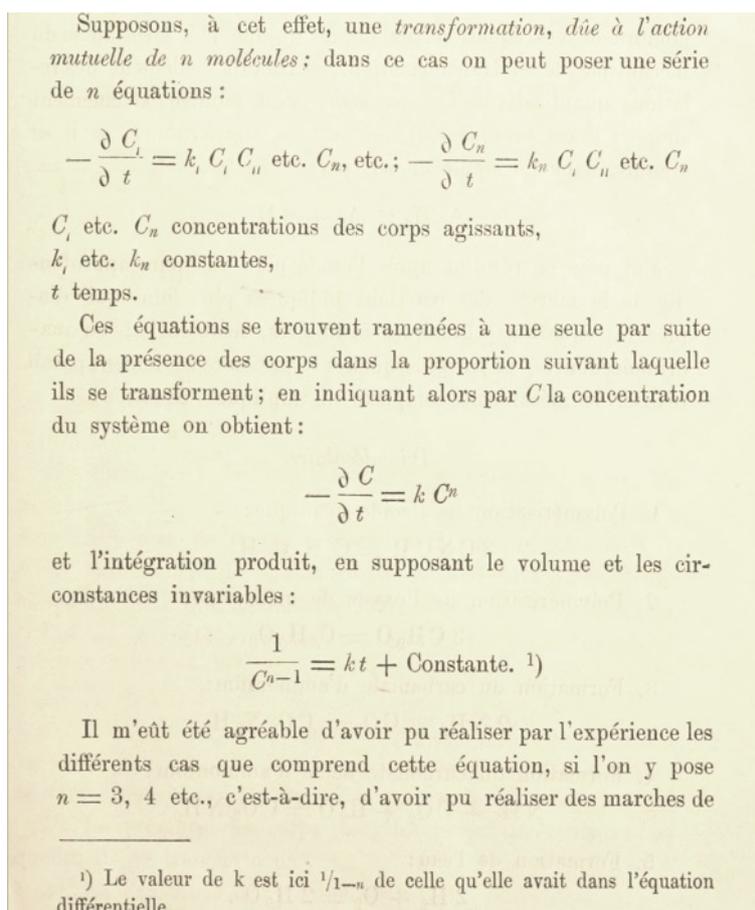


FIGURE X.12 – Mise en équation de la marche d'une réaction [VAN'T HOFF 1884, p. 27]

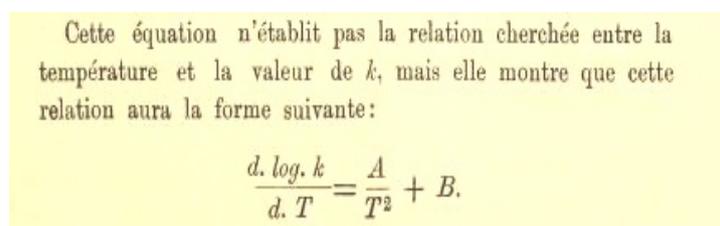


FIGURE X.13 – Relation entre la vitesse d'une réaction et la température [VAN'T HOFF 1884, p. 115]

l'aurait établie d'après les formules déterminées par HORSTMANN (voir la page 367)²⁰⁶. Les développements calculatoires de Jules MOUTIER de 1874 (voir la page 366) montrent que ce type de relation peut se déduire de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON appliquée au cas d'un solide libérant un gaz²⁰⁷. Des relations du même type sont établies au même moment par H. LE CHATELIER par des raisonnements généralisant le cas de la dissociation d'un solide libérant un gaz²⁰⁸. La note de bas de page figurant en figure X.14 montre que la relation correspondant à la variation de la vitesse de réaction avec la température (voir la figure X.13) en est une

206. LAIDLER 1985a, p. 53-54.

207. MOUTIER 1874, p. 1244.

208. Voir : [LE CHATELIER 1885a] (VAN'T HOFF y est mentionné), [LE CHATELIER 1885b], [LE CHATELIER 1884b], [LE CHATELIER 1886a], [LE CHATELIER 1886c], [LE CHATELIER 1887a], [LE CHATELIER 1887d] et la synthèse dans le traité *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques* [LE CHATELIER 1888, p. 69-103].

conséquence.

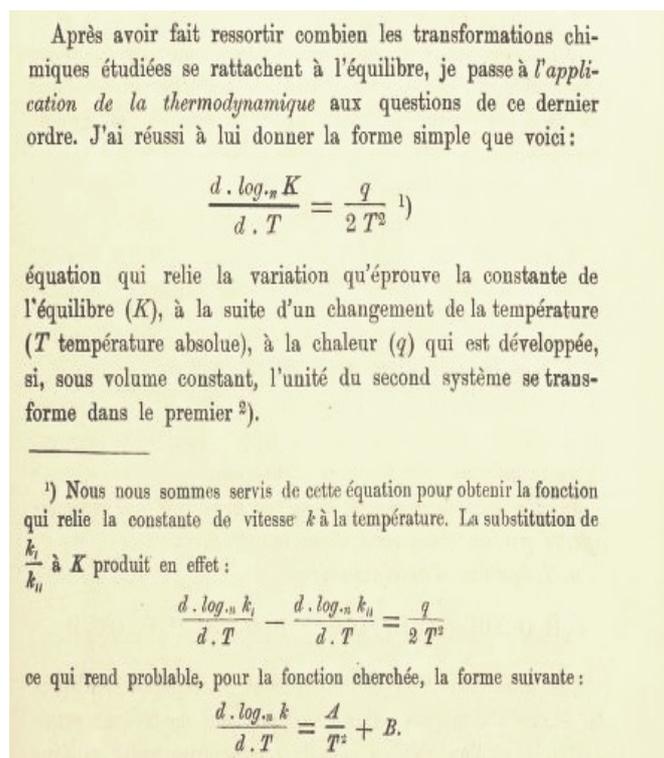


FIGURE X.14 – Relation entre la constante d'équilibre et la température [VAN'T HOFF 1884, p. 127]

Cette relation permet finalement de donner un principe de déplacement d'équilibre, dit « principe de l'équilibre mobile » : « 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 »²⁰⁹. Finalement, le plan de l'ouvrage de VAN'T HOFF suggère de séparer la dynamique chimique en deux programmes, l'un pour l'étude des vitesses de réactions et l'autre pour celle des déplacements d'équilibres. Le premier est construit sur une mise en forme mathématique du cadre conceptuel de l'action inverse et le second, même s'il peut s'appuyer sur l'idée d'une opposition de deux réactions, est avantageusement complété par la thermodynamique²¹⁰.

Au même moment, d'autres démarches théoriques cherchent à développer l'approche de la dissociation par des considérations thermodynamiques. Celle de LE CHATELIER montre à quel point les théories de l'équilibre d'inspiration thermodynamique sont dans la continuité de l'approche de la dissociation²¹¹. Il part des travaux de dissociation en généralisant le cas du solide libérant un gaz²¹² et en cherchant à rassembler la voie sèche, la voie humide et la formule des piles donnée par Hermann von HELMHOLTZ. L'idée générale est de considérer les

209. VAN'T HOFF 1884, p. 161.

210. Les travaux de GIBBS ou DUHEM permettent d'en donner un système théorique plus complet. Voir [DUHEM 1886], [GIBBS 1876 (trad. 1899)] et les analyses données dans [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 499] et [GOUPIL 1986, p. 375].

211. Il émet d'ailleurs des réserves sur l'application de l'énergie interne et de l'entropie dans le champ expérimental, ce qui montre la difficulté encore à cette époque avec le formalisme thermodynamique [LE CHATELIER 1888, p. 72].

212. Ainsi écrit-il : « Dans ce travail j'ai pris pour guide l'idée qui avait conduit H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE à la découverte des phénomènes de dissociation, en cherchant à la généraliser plus encore » [ibid., p. 9].

facteurs agissant sur les équilibres, de manière analogue à la température sur l'état de dissociation, en étendant leur liste : la lumière, la force électromotrice, le magnétisme, la pression ou l'état de condensation. En combinant différentes lois expérimentales et quelques relations thermodynamiques, il établit finalement une formule générale sur les équilibres et une loi de déplacement d'équilibres, basée sur l'idée de l'action et la réaction, analogue à celle de VAN'T HOFF avec la température²¹³. Il définit également la transformation réversible signifiant qu'un système revient à son état initial en passant par « les mêmes états intermédiaires que dans la transformation primitive »²¹⁴.

Pierre DUHEM quant à lui débute son ouvrage *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*, édition de la thèse qu'il n'a pu présenter en 1884 par un hommage à DEVILLE :

Les mémorables découvertes de Henri Sainte-Claire Deville, en faisant connaître les phénomènes de dissociation, ont donné à la statique chimique une nouvelle et féconde impulsion. L'attention des physiciens se porta aussitôt vers l'étude des équilibres chimiques, dont le rôle dans l'explication d'une foule de réactions venait d'être mis en lumière²¹⁵.

Deux chapitres sont consacrés à l'application de ces potentiels thermodynamiques aux cas de dissociation en voie sèche²¹⁶. Une autre partie fait le lien avec les dissolutions salines²¹⁷ et une autre encore avec la pile et les phénomènes électriques²¹⁸.

Ces écrits théoriques réalisent donc un travail de rassemblement des formalismes de plusieurs domaines, la voie sèche, la voie humide et l'électrochimie, en les adaptant les uns aux autres ou en les plaçant sous la dépendance de principes plus généraux. Dans ces réflexions théoriques, deux objets épistémiques ont été désignés, les vitesses de réactions et les équilibres, associés à deux programmes de recherches. Celui concernant les **équilibres*** tendra par la suite à être essentiellement traité du point de vue de la thermodynamique. La rédaction de manuels et synthèses théoriques joue donc un rôle épistémique en favorisant la mise en ordre de formalismes et en fixant des perspectives de recherches²¹⁹.

X.3.3 La construction des théories en relation avec la production technoscientifique des faits

L'histoire de la manière dont ont été annoncés les faits expérimentaux correspondant à ces lois expérimentales et ces équations montre qu'elles n'ont pas été découvertes passivement pour être ensuite interprétées par deux théories. Au contraire, ces deux dernières sont élaborées dans la continuité de deux manières de concevoir la transformation, FLECK dirait « deux styles de

213. Principe énoncé par LE CHATELIER : « 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 se produisait seule, elle amènerait une variation de signe contraire du facteur considéré » [LE CHATELIER 1888, p. 48].

214. *Ibid.*, p. 24.

215. DUHEM 1886, p. I.

216. *Ibid.*, p. 43-99.

217. *Ibid.*, p. 125-185.

218. *Ibid.*, p. 191-229.

219. On retrouve ici un de leur rôle discuté en page 164 à partir des travaux de L. FLECK d'une part et J.-R. BERTOMEU-SÁNCHEZ et B. BENSUADE-VINCENT d'autre part.

pensées », rattachées à deux catégories de collectifs techno-scientifiques, celui de la minéro-métallurgie de haute température et un ensemble, un peu moins homogène en raison de sa taille, de collectifs pharmaco-chimiques. Le premier a spécifiquement cherché des explications pour les phénomènes de voie sèche, tandis que le second, stimulé par les travaux du premier, a fait évoluer un cadre conceptuel venant initialement de la voie humide et de la chimie des sels vers la voie sèche. Réciproquement, les théories expliquant les faits n'existent pas *a priori*. Ces derniers ne sont pas le résultat d'une vision prédéterminée de la réalité physique ou d'une matrice disciplinaire comme le dirait T. KUHN. Il apparaît en revanche dans les étapes de production des faits des phases de recherche de formalisme qui constituent les embryons de futures théories adaptées à ces faits. L'usage progressivement croissant de ces formalismes modifie le regard des expérimentateurs qui s'attendent après plusieurs années de recherches à observer des phénomènes conformes à des formes algébriques.

Il faut ensuite constater une diversité de méthodes dans l'établissement de ces formalismes. Dans le cas d'HORSTMANN ou de l'usage de la formule de CLAPEYRON (voir la page 365), il s'agit de l'importation d'éléments de la théorie mécanique de la chaleur. Mais celle-ci n'est pas adaptée dans un premier temps à la chimie et va devoir se développer dans une direction nouvelle, celle des « potentiels thermodynamiques ». Dans le cas des travaux de VICAIRE, ou GULDBERG et WAAGE le formalisme correspond à une mathématisation de concepts²²⁰. Et enfin, LEMOINE procède quant à lui par analogie de forme des équations avec la chimie des sels en partant du principe que la pression d'un gaz peut être considérée comme l'analogue de la concentration d'un soluté (voir la page 333). Ces mécanismes d'analogies formelles permettent de recoller entre eux plusieurs domaines techno-scientifiques. Par exemple, les travaux cherchant à lier l'effet de la chaleur dans la dissociation dans les gaz avec celui de l'électricité conduiront le chimiste suédois Svante ARRHENIUS (1859–1927) à envisager entre 1884 et 1887 la dissociation électrolytique, c'est-à-dire la séparation de molécules en ions dans les solutions aqueuses²²¹.

Les travaux d'apparence « théoriques », comme ceux d'HORSTMANN en Allemagne, GULDBERG et WAAGE en Norvège ou LEMOINE en France peuvent donner l'impression *a posteriori* de théorie déjà présentes mais ignorées par les pairs ou *en avance sur leur temps*. En fait, ce ne sont pas vraiment des structures théoriques complètes et leur manque de succès vient essentiellement de limitations qui les rendent sujettes au scepticisme. Par exemple, l'approche d'HORSTMANN ne vaut que pour des gaz parfaits²²². Celle de l'équilibre mobile suppose qu'on ait identifié des réactions simples, ou encore des processus élémentaires, sinon la démonstration de la formule de l'équilibre par égalité des vitesses n'a aucune valeur. Or, il est parfois difficile d'identifier ces réactions simples, ce qui amène LEMOINE par exemple, dans le cas de l'équilibre de dissociation, à envisager l'antagonisme entre deux causes, la « chaleur » et « l'affinité chimique », interprétation que rejette DEVILLE. Les publications de GULDBERG et WAAGE de 1864 à 1867 quant à elles souffrent d'une grande multiplicité des formalismes et des équations représentant les *forces chimiques*, ce qui leur confère un aspect spéculatif. Enfin, dans l'approche de l'action inverse, l'influence exacte de la température n'est pas bien comprise, ce que s'efforcera de faire ARRHENIUS à la fin des années 1880 en proposant l'idée d'un « état activé » correspondant à une molécule dans un état intermédiaire en reprenant les réflexions de VAN'T

220. Voir les pages 237 et la section X.1.2.

221. Voir : [PETIT 2013, p. 214-238].

222. DUHEM le signale dans : [DUHEM 1886, p. 86].

HOFF de 1884 (voir la figure X.13)²²³. Si par ailleurs, s'ajoute une lacune de formation comme celle concernant la théorie mécanique de la chaleur chez les chimistes français avant la fin des années 1880, les éléments de formalisme peuvent restés ignorés très longtemps.

Par ailleurs, ces théories en gestation s'influencent l'une et l'autre et ne sont pas figées. Cela permet de comprendre en quoi elles sont *construites* et devront être retouchées pendant plusieurs décennies²²⁴. Dans le formalisme de l'équilibre mobile chez LEMOINE les exposants finissent par devenir égaux aux coefficients stœchiométriques, ce que HORSTMANN avait lui tout de suite écrit en appliquant des équations sur l'entropie. Il est probable réciproquement qu'HORSTMANN ait été encouragé à rechercher des équations sous cette forme par l'existence de la loi des masses actives en chimie des sels. Il la cite en effet dans sa publication de 1873 en indiquant que ses équations, écrites dans le cas des gaz parfaits, devraient converger vers l'écriture de la loi des masses en supposant que la *disgrégation* des sels dépend de la manière dont ils se séparent²²⁵. Finalement, les connaissances formelles en chimie des sels influencent la recherche théorique thermodynamique.

Pour avoir une recherche expérimentale destinée à vérifier des théories, il faudra attendre que ces systèmes formels soient organisés en structures plus complètes à partir de la fin des années 1880²²⁶. C'est alors une autre phase du développement de la connaissance qui commence, caractérisée par un raccordement entre les domaines de la voie sèche, de l'électrochimie et des équilibres entre sels. Même dans cette nouvelle phase, dont l'étude constituerait un autre sujet de recherche, le lien aux collectifs techno-scientifiques de départ persiste. Par exemple, les équilibres en haute température sont des exemples classique de la chimie minérale alors que beaucoup d'études de vitesses de réaction restent dans un premier temps rattachées au domaine de la chimie organique et de la voie humide²²⁷. La sixième édition du traité de NERNST de 1912 montre d'ailleurs que les études de vitesses de réaction en voie sèche sont encore au début du XX^e siècle assez peu nombreuses. Quelques réactions photochimiques y sont surtout mentionnées²²⁸. Les connaissances ont néanmoins été réorganisées en fonction de la correspondance adéquate entre faits et théories : la thermodynamique pour les équilibres et l'étude des vitesses pour la compréhension de la marche des réactions en fonction du temps. L'approche thermodynamique laisse alors pendant plusieurs années de côté le problème de l'évolution temporelle. Si des courbes de variations en fonction du temps sont parfois représentées graphiquement dans ce type de travaux²²⁹, il s'agit de s'assurer que l'équilibre est atteint et non pas de déterminer

223. Voir la publication [ARRHENIUS 1889]. Voir aussi l'article en ligne : [PHILLIBERT 2002] et [LAIDLER 1985a, p. sqq. 53]. LEMOINE exprime les limites de la théorie de l'action inverse vis à vis de l'influence de la température dans son article de l'*Encyclopédie chimique* de FRÉMY en indiquant que les théories inspirées de la mécanique de la chaleur sont plus intéressante à ce sujet [LEMOINE 1882, p. 343].

224. Avant que les relations d'équilibre sous formes de quotients soient considérées comme générales et rigoureuses, il faudra encore élaborer les concepts théoriques d'activité, de coefficients d'activité et de potentiel chimique, au début du XX^e siècle.

225. [HORSTMANN 1873 (trad. anglaise 2009), p. 80]. Quelques indications ont été données sur le concept de *disgrégation* en page 368.

226. Voir l'annexe G.

227. Voir en particulier les travaux du physico-chimiste Paul-Thiébaud MÜLLER (1863–1933) à Nancy à la fin du siècle : « Sur la vitesse de décomposition des diazoïques » [MÜLLER et HAUSSER 1892] ; « Sur la multirotation des sucres » [MÜLLER 1894] ; « Sur la vitesse des réactions limitées », principalement consacrée aux *éthers* [MÜLLER 1898]. Sur P. T. MÜLLER, voir [LE MEUR 2016c]. Sur des études de vitesses de réaction en voie humide en relation avec la lumière, voir [LEMOINE 1891b] et [LEMOINE 1891c]. Sur des travaux photochimiques en voie sèche axés sur les vitesses de réaction, de plus en plus présents à la fin du XIX^e siècle : [A. GAUTIER et HÉLIER 1897a].

228. NERNST 1893 (ed. et trad. 1912), p. 385.

229. voir les thèses de BOUDOUARD ou PÉLABON [BOUDOUARD 1901] et [PÉLABON 1898].

des vitesses de réaction ²³⁰.

Sur le plan social, le processus d'élaboration des théories est néanmoins différent de celui de la production des faits. La recherche théorique apparaît ici comme une activité plutôt solitaire comme le montrent les cas de LEMOINE, GIBBS, DUHEM ou LE CHATELIER (ce dernier lorsqu'il décide de rédiger un traité sur les équilibres, activité en marge de ses autres travaux liés à la métallurgie) alors que la recherche de faits se présente surtout comme un travail de groupe. Une conséquence est qu'une relative indépendance entre recherche de théories et recherche de faits peut perdurer après le milieu des années 1880. Les techniques de dissociation continuent à mener une sorte de vie autonome en devenant des moyens de caractérisation en chimie générale. Mes recherches sur l'utilisation d'appareils de dissociation de type manométrique montrent ainsi qu'en France cette forme de montage se répand largement dans les laboratoires à la faveur de deux facteurs principaux. D'une part la France connaît un nouveau contexte universitaire à partir des années 1880 ²³¹ ainsi qu'un mouvement de reconstruction de facultés de sciences à Paris et en Province dotées de laboratoires modernes et fonctionnels. Par exemple, la reconstruction de la Sorbonne démarrée en 1884 est menée par l'architecte Henri-Paul NÉNOT (1853–1934) ²³². De nouveaux locaux adaptés à des cursus en électrochimie et électricité industrielle sont inaugurés à Grenoble en 1879 ²³³, puis l'*Institut chimique de Nancy (ICN)** est inauguré en 1889 ²³⁴ avec ensuite en 1900 l'ouverture d'un laboratoire d'électrochimie très bien équipé ²³⁵. Un projet de construction de la Faculté des sciences de Rennes est proposé en 1888 ²³⁶, la nouvelle Faculté des sciences de Toulouse est inaugurée en 1891, avec en particulier, un nouveau laboratoire de chimie placé sous la responsabilité de Paul SABATIER ²³⁷, de nouveaux locaux sont construits pour les facultés de sciences à Lyon en 1883 ²³⁸ et enfin Bordeaux en 1885 ²³⁹. Cette nouvelle situation permet la création d'instituts techniques au sein des universités, principalement à Nancy, Grenoble, Lyon et Lille ²⁴⁰ qui se développent rapidement durant les années 1880-1914, la chimie étant la discipline la plus représentée avec la question agricole, l'électricité et la mécanique ²⁴¹. De plus, en 1893 est créé le certificat d'études physiques, chimiques et naturelles (PCN), préparatoire aux études de médecine et qui incite à la mutualisation de moyens ²⁴². Ces nouveaux besoins déclenchent alors des nominations de professeurs en pro-

230. Un exemple figure dans la thèse d'Octave BOUDOUARD (1872–1923). Voir l'annexe G.

231. Avant 1870, il n'y a qu'une université, l'Université Impériale qui organise l'enseignement secondaire et le baccalauréat et qui contrôle directement chaque faculté [GRELON 1989, p. 72-73]. Suite au traumatisme de la défaite de 1871, plusieurs textes législatifs vont conduire à l'émergence d'universités (voir : [ibid.], [GRELON 1994, p. 12] et [FAUQUE 2007 (ed. 2008), p. 709]). La loi du 12 juillet 1875 confirmée par celle du 18 mars 1880 instituant la liberté de l'enseignement supérieur, originellement destinée aux facultés libres catholiques, est utilisée pour mettre en place des cours libres, confiés à des spécialistes. Un décret du 25 juillet 1885 autorise également les facultés à recevoir des dons pour financer des enseignements et des chaires. La loi de finance du 26 avril 1893 institue la création des corps de facultés investis de la personnalité civile. Ces corps de facultés sont les embryons des universités, finalement créées par la loi du 10 juillet 1896.

232. Un descriptif des fonctionnalités des laboratoires de sciences est disponible dans : [NÉNOT 1895, p. 38-44].

233. NYE 1986, p. 84-86.

234. [BIRCK 2007, p. 150] et [BIRCK 2016, p. 34].

235. Ibid., p. 39-40.

236. [En ligne : PETIT et BERNARD 2008, p. 6, consulté en avril 2014].

237. [NYE 1986, p. 120], [LATTES 2012, p. 10].

238. [FONTENEAU 2018, p. 236] et [NYE 1986, p. 154-155].

239. Ibid., p. 201.

240. Voir : [PAUL 1980, p. 158]. Le décret du 21 juillet 1897 par exemple permet aux universités de délivrer des diplômes d'ingénieurs et des doctorats d'université à vocation plus appliquée [GRELON 1989, p. 81].

241. Ibid., p. 79.

242. Le certificat PCN est créé par décret du 31 juillet 1893 [FONTENEAU 2018, p. 237].

vince, qui parfois ont été formés à Paris. À ces facteurs institutionnels se rajoute d'autre part une nouvelle donnée du contexte technique liée à l'électricité. La généralisation de la distribution de l'électricité décuple les possibilités des laboratoires et plusieurs instruments électriques viennent enrichir leur appareillage, dont le galvanomètre, le thermocouple qui améliore les possibilités métrologiques et les fours électriques qui donnent accès à de hautes températures de manière maîtrisée²⁴³. La circulation des montages de dissociation qui en résulte est résumée dans l'annexe F. Le concept opératoire de dissociation et les montages qui lui sont associés conservent finalement leur propre vie et sont souvent utilisés en dehors d'un contexte théorique thermodynamique. À ce moment, les faits de mécanique chimique en voie sèche sont considérés comme des observations évidentes, ne méritant plus d'être discutés et la chimie physique nouvellement annoncée en fait son matériau expérimental.

243. La distribution électrique est permise par les *dynamos* et *alternateurs* (voir : [En ligne : BLONDEL et WOLFF p. d., consulté en avril 2015]). Les instruments de mesure s'améliorent également avec par exemple le *galvanomètre DEPRESZ-D'ARSONVAL* *. Le *thermocouple** est utilisé pour la dissociation par Henry LE CHATELIER dès 1886 dans une étude sur le carbonate de calcium dans le cadre de ses recherches de thèse sur les ciments (Voir : [LE CHATELIER 1886b] et [LE CHATELIER 1887b, p. 35-39]). Il emploie un couple platine/platine rhodié et un *galvanomètre DEPRESZ-D'ARSONVAL* * et utilisera le dispositif dès la fin des années 1880 dans beaucoup d'autres applications telles que la détermination de coefficients de dilatation [LETTÉ 1999, p. 131] et surtout l'*analyse thermique** ([BAETEMAN-CHÉZEAU 1999, p. 36] ou [CHÉZEAU 2004, p. 148]). Le thermocouple permet un gain de précision pour le tracé des courbes de dissociation. D'autre part, les fours électriques permettent dans un premier temps de nouveaux modes de préparations puis plus tard des possibilités d'études d'équilibres chimiques en hautes températures (à la première lecture de la thèse de LE CHATELIER, j'ai pensé qu'il en avait utilisé un [LE CHATELIER 1887b, p. 36] mais il s'agit d'un *four FORQUIGNON* *, four à gaz très précis. Exemple d'utilisation de ce four en lien avec un thermocouple dans : [LE CHATELIER 1887c]). Il faut attendre les années 1900 pour voir des fours électriques utilisés en nombre dans le domaine de la réactivité chimique. Pour un court historique, voir le glossaire, à l'entrée *four électrique**.

XI

Conclusion de la deuxième partie

La période étudiée dans cette partie montre une accélération des recherches en mécanique chimique par voie sèche pour deux raisons. D'une part, le sujet tout en restant un domaine prisé en France, s'étend à des travaux internationaux. D'autre part, il consiste en la production d'un autre type de faits par rapport à la première partie qui constitue une autre étape de la construction du savoir. On assiste en effet à une standardisation des études et à la recherche de lois expérimentales. Enfin, cette recherche se fait selon un double mouvement. Les expériences sont d'abord majoritairement caractérisées par une volonté de quantification et de précision métrologique, même si le but n'est pas toujours complètement atteint¹. Cet aspect est à replacer dans le contexte plus global de la quantification des sciences de la nature à la fin du XIX^e siècle (voir la page 22). La volonté d'associer des formalismes algébriques à ces lois les rapproche deuxièmement d'autres recherches en physique. La chimie devient finalement *physique* en ce qu'elle cherche à établir des lois générales numériques à la manière de la physique et parce que les questions posées par ces faits nouveaux de voie sèche intéressent les nouvelles théories thermodynamiques et de cinétique de la matière.

L'approche de la dissociation se rassemble autour de la *loi des tensions fixes** dans un sous-ensemble du collectif minéro-métallurgique de hautes températures constitué par les collaborateurs du laboratoire de l'ENS. Des appareils fermés de forme standardisée sont mis en place et permettent le classement des phénomènes. Ce mécanisme conduit à la multiplication de résultats et à la formation des collaborateurs par la recherche et surtout l'énoncé d'une loi postulant la constance de la tension de dissociation en fonction de la température. C'est pourquoi j'ai proposé d'appeler cette dynamique, formation d'un *groupe épistémique*, auteur et porteur d'une approche qui ressemble à ce que KUHN appelle un paradigme mais auquel je donne une signification moins surdéterminante, les chercheurs disposant d'une liberté de pensée et de choix des sujets d'étude grâce à la possession d'une technicité. Ce type de groupe éventuellement qualifiable « d'école de recherche » naît plus de la nécessité d'unir des efforts pour donner une cohérence à une approche que d'une sorte d'enfermement dans un modèle de résolution de problèmes.

1. Voir l'expérience de DEBRAY sur le carbonate de calcium page 266.

À la constitution de ce groupe répond une mutation conceptuelle de l'équilibre chimique envisagé comme une réaction limitée par son inverse. Suite à la publication de PFAUNDLER de 1867, « A contribution to chemical to chemical statics », le concept d'équilibre de force devient un équilibre compris comme deux réactions inverses se déroulant à vitesses égales. La *loi d'action des masses** peut alors s'appliquer à l'ensemble des réactions chimiques et prend une forme algébrique plus régulière. Les cas français s'engageant dans cette voie pour des études de voie sèche (FRIEDEL, LEMOINE ou dans une moindre mesure, A. GAUTIER) montrent que cette approche reste ancrée dans des milieux proches de la pharmaco-chimie. L'identification de vitesses proportionnelles au produit des concentrations des réactifs, éventuellement assorties d'un exposant, les courbes d'évolution temporelle et la recherche d'un « effet de masse » par excès d'un réactif sont privilégiées. Les concepts de réaction simple et de mélange homogène ou hétérogène deviennent centraux.

Le travail de Georges LEMOINE sur le formalisme illustre de quelle manière s'impose progressivement, à l'occasion de ces recherches de lois, des embryons de théories qui vont participer au milieu des années 1880 à la mise en place de la chimie physique. D'abord, l'utilisation de formalismes fait évoluer le cadre conceptuel rattaché aux faits de mécanique chimique en détachant les concepts du geste. Un travail similaire avait commencé dès le début des années 1870 avec la démarche du professeur des Mines Eugène VICAIRE à propos du concept de dissociation utilisé pour l'étude des flammes, mais aussi chez l'ingénieur des mines Henri PESLIN ou le professeur Jules MOUTIER avec l'application de la formule de l'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON au cas de la dissociation d'un solide libérant un gaz. Parallèlement, en Allemagne, HORSTMANN adopte la même approche en appliquant en 1873 des formules liées à l'entropie à la dissociation puis à d'autres cas d'équilibres chimiques. Il s'agit donc d'un début de thermodynamique chimique qui cependant reste peu utilisée car le formalisme de cette science a besoin d'évoluer pour être véritablement applicable à la chimie. Ce sera tout le travail amorcé par des théoriciens comme l'américain Josiah Willard GIBBS qui publie en 1876 le mémoire « On the Equilibrium of Heterogeneous Substances »² ou de l'inspecteur général des Mines François MASSIEU qui définit en 1870 les fonctions caractéristiques de thermodynamique³. Il y a donc des interventions de plus en plus fréquentes de savants cherchant soit à développer un formalisme adapté à la mécanique chimique soit à faire évoluer des théories déjà existantes dans un sens leur permettant de s'adapter à ces faits nouveaux. Contrairement aux collectifs techno-scientifiques à l'origine de ces faits, on observe dans cette recherche des entreprises plutôt individuelles.

Le dernier chapitre montre finalement de quelle manière finissent par agir ces formalismes en relation à des appareils dérivés de ceux mis au point pendant les années 1850 à 1870. D'une part, ils aident à sortir de controverses qui risquent de prendre l'allure de cercles vicieux. En effet, l'algébrisation ou la géométrisation des concepts permet, sur les cas étudiés ici, de trancher des désaccords. Le formalisme rationalise donc ce type de conflit même si les cadres conceptuels restent différents. Les acteurs arrêtent alors de s'accuser de propager des « idées spécieuses » et « théories », au sens de spéculations dangereuses. De plus, quand il sont inspirés d'un autre domaine, les formalismes amènent d'autres concepts de nature théorique comme celui de *réversibilité*. Ils proposent surtout des formes algébriques sur lesquelles tout le monde

2. Traduit en 1899 par Henry LE CHATELIER sous le nom *Équilibre des systèmes chimiques* [GIBBS 1876 (trad. 1899)].

3. Voir : [NIVOIT 1897].

s'accorde. En particulier ici, on finit par parler à propos des relations mathématiques décrivant les équilibres, de « loi d'action des masses » de manière générale même si elles ne reposent pas toujours sur la même interprétation. Dans le cas des travaux s'inscrivant dans la continuité de la dissociation, la relation d'équilibre résulte d'un raisonnement sur l'**entropie*** alors que dans le cas des recherches associées à la « théorie de l'action inverse », la même relation correspond à une égalité de vitesses de réactions. Ce qui est remarquable dans ce mouvement cognitif, c'est que ce formalisme physico-chimique va redistribuer les cartes à plus long terme en indiquant qu'une catégorie de problèmes, les équilibres, se traite préférentiellement par la thermodynamique⁴, tandis que d'autres questions doivent être abordées par une théorie de la réaction postulant des réactions élémentaires, des mécanismes et recherchant les vitesses de chaque étape. Ce deuxième domaine deviendra progressivement la cinétique chimique. Les collectifs ne sont donc pas enfermés dans des visions incommensurables mais finissent par se partager les problèmes et le travail sur les formalismes fait passer le domaine de la mécanique chimique à une autre phase au cours de laquelle vont émerger les traités théoriques comme ceux de VAN'T HOFF, NERNST, DUHEM ou LE CHATELIER.

Dans cette étape cognitive consistant à établir des lois définissant des faits généraux avec parallèlement, une recherche de formalisme mathématiques, d'autres fonctions des appareils ont finalement été identifiées.

- Ils offrent la possibilité d'expériences standardisées en relation à des lois.
- Cette standardisation permet une formation par la recherche puis donne aux chimistes ainsi formés la possibilité d'aborder plusieurs types de problèmes.
- Ils permettent ensuite l'accumulation de données et la validation de formalismes.
- Ces formalismes à leur tour sont indispensables à la résolution de controverses. Associés à la manipulation des appareils, ils permettent d'une part un accord fondé sur la validation de représentations mathématiques et désignent les types de phénomènes qui peuvent être interprétés par l'un ou l'autre des cadres conceptuels.

4. L'exemple de la thèse d'Henri HÉLIER, élève d'A. GAUTIER montre qu'à la Faculté des sciences de Paris, l'approche thermodynamique s'impose également dans les années 1890 dès qu'il s'agit d'étudier les équilibres alors que dans les années 1860, ce laboratoire est peu porté sur l'approche de la dissociation [HÉLIER 1896] et extraits dans [HÉLIER 1897a] et [HÉLIER 1897b].

XIII

Conclusion générale

Dynamisme de la recherche française en voie sèche dans la deuxième moitié du XIX^e siècle

La mécanique chimique en voie sèche a été, en France, entre 1850 et le milieu des années 1880 un domaine de recherche particulièrement productif. Entre 1850 et 1867, plusieurs laboratoires parisiens développent des compétences techniques dans le domaine des hautes températures. Le laboratoire de l'ENS en constitue l'exemple principal, prenant en l'espace d'une dizaine d'années une position de *leader* dans les travaux minéro-métallurgiques de hautes températures. Placé à sa tête, Henri DEVILLE en fait un lieu de référence international dans ce domaine grâce à des travaux à la frontière de la chimie manufacturière comme par exemple la mise au point d'un procédé de préparation de l'aluminium ou de séparation des métaux de la mine du platine. Au Collège de France, Marcelin BERTHELOT, préparateur de BALARD, entreprend des travaux de chimie organique dans lesquels des techniques de hautes températures sont également utilisées. Chacune de ces recherches en voie sèche est caractérisée par un intérêt pour des objets techno-scientifiques et des appareils destinés à les manipuler. En minéro-métallurgie, flammes, minerais et gaz sont étudiés grâce à des montages ouverts permettant la circulation de la matière, combinant souvent des zones chaudes et des zones froides et inspirés de techniques telles que la distillation réductive. Dans les travaux de BERTHELOT, des techniques différentes comme le vase clos ou la distillation sèche sont utilisées en relation avec la manipulation d'objets tels que les hydrocarbures pyrogénés présents dans les goudrons de houille. La réflexion associée à ces phénomènes conduit à produire des faits de mécanique chimique, cherchant à expliquer les réactions, en relation avec des cadres conceptuels différents. De la réflexion minéro-métallurgique, émerge le système d'explication de la dissociation, postulant un état de relâchement à haute température entre un corps composé et les corps simples le constituant tandis que dans le domaine de la chimie organique pratiquée par BERTHELOT par exemple, des concepts empruntés à la statique des sels sont préférés. En particulier l'idée d'un équilibre comme opposition de forces chimiques, présente dans ses études sur les *éthers* avec PÉAN DE SAINT-GILLES est réutilisée à propos des équilibres pyrogénés.

La première partie a montré que ces manières de penser appartiennent à des ensembles plus vastes que le laboratoire, des collectifs techno-scientifiques partageant un intérêt commun

pour les mêmes objets d'étude. Les travaux du laboratoire de l'ENS sont liés à l'activité de métallurgistes et professeurs des mines tandis que la chimie organique de BERTHELOT peut être replacée dans une activité pharmaco-chimique, tout comme celle de WURTZ dont le laboratoire s'intéresse également à la mécanique chimique par voie sèche par le biais de la question des densités de vapeur principalement. Ces collectifs techno-scientifiques sont donc les éléments essentiels permettant de comprendre le mode de production des faits nouveaux dans un domaine émergent. Les techniques utilisées dans ces collectifs ont été identifiées par ailleurs comme des éléments complémentaires aux moyens rhétoriques de présentation des recherches entre pairs et jouent un rôle dans la publicité donnée aux travaux dans des cercles extérieurs aux milieux experts. Il résulte de cette activité techno-scientifique de recherche de faits nouveaux deux lignes directrices de recherches principales pour la mécanique chimique dans la moitié des années 1860 : l'une postule que des états chimiques dissociés déterminés par la température expliquent l'évolution ultérieure des mélanges réactionnels tandis que l'autre cherche à décrire des mécanismes dans lesquels des réactions de forces différentes s'opposent, se développent en parallèle ou se suivent. Chaque collectif manie par ailleurs des modes de représentation qui lui sont propres. En minéro-métallurgie de haute température, la détermination d'un état lié à la température prédomine. En chimie organique de haute température, l'argumentation s'appuie beaucoup sur l'écriture d'équations chimiques, sur des courbes d'évolution temporelle et sur des bilans matières en relation avec des montages fermés, dont la technique du vase clos.

Cette rivalité en chimie par voie sèche particulièrement vive à Paris a des conséquences sur l'ensemble de la mécanique chimique dès les années 1867. D'une part, le système proposé par DEVILLE reposant sur une analogie entre dissociation et vaporisation se heurte à de vives critiques. En effet, beaucoup de chimistes préfèrent adopter un schéma explicatif à base d'oppositions de forces de réactions. Mais d'autre part, la mise en évidence de nombreux cas de dissociation chimique à très haute température questionne l'ensemble de la mécanique chimique par la constatation singulière que sur un ensemble de molécules, seules quelques-unes se séparent à une température donnée. De cette tension cognitive émerge un autre type de recherche exploitant les nouvelles voies ouvertes dans la période précédente et destinée à établir des lois et des faits généraux. On assiste alors à la création d'un groupe épistémique très productif au laboratoire de l'ENS* qui prend la suite de DEVILLE sur la question de la dissociation et élabore des protocoles standardisés pour classer et ordonner les faits derrière une loi générale de dissociation. Le matériel est essentiel dans ce processus en proposant des standards expérimentaux et des moyens rapides d'acquisition des données. Il évolue dans sa forme en étant essentiellement constitué d'appareils fermés et se détache ainsi de la minéro-métallurgie, mais pas complètement, car plusieurs cas étudiés restent liés à ce sujet, par exemple le spath d'Islande ou les sels hydratés par DEBRAY.

En face, l'approche de l'action inverse fait évoluer le formalisme inspiré de la chimie des sels et l'idée d'une opposition de forces de réactions expliquant un équilibre est remplacée par celle d'une opposition entre deux processus de vitesses égales. Ce changement conceptuel s'inspire de raisonnements provenant de la théorie cinétique des gaz, eux-mêmes basés sur l'idée générale *d'équilibre mobile* postulant qu'un équilibre observé macroscopiquement est le résultat de la compensation entre deux processus microscopiques. La *loi d'action des masses** est alors redéfinie et se présente comme concurrente de la loi de dissociation. Le savoir-faire de haute température est réinvesti pour reprendre l'interprétation de phénomènes de dissociation par cette approche de « l'action inverse ». Le plus actif dans ce domaine est Georges LEMOINE qui uti-

lise des techniques issues du laboratoire de l'ENS pour étudier la transformation allotropique du phosphore puis ensuite, la dissociation de l'acide iodhydrique, en prenant le contre-pied des explications basées sur l'état dissocié. Une rivalité en mécanique chimique s'installe alors internationalement, tout en se jouant principalement sur le terrain de la voie sèche en France et en s'étendant à des laboratoires non parisiens. Par exemple les professeurs des Mines VICAIRE, GRUNER à l'EMSE* utilisent la dissociation pour des questions de flammes. L'ingénieur des Mines Louis CAILLETET se rapproche des travaux de l'ENS dans ses recherches menées à la manufacture. L'ancien collaborateur du laboratoire de l'ENS, ISAMBERT, poursuit à Poitiers des travaux sur les vapeurs de sels qui s'opposent à des approches défendues par les chimistes ENGEL et MOITESSIER à la faculté de médecine de Montpellier.

Dans cette rivalité centrée sur la recherche de faits généraux et de lois se mettent progressivement en place des éléments de formalismes mathématiques, basés sur la thermodynamique dans le cas de la dissociation, et sur les développements de relations mathématiques empruntées à la voie humide dans le cas de l'approche de l'action inverse. Ces formalismes doivent une grande part de leur succès à leur aptitude à résoudre des controverses. VAN'T HOFF résume cette situation dans son traité de 1884 *Études de dynamique chimique* et introduit le symbolisme de la double flèche pour l'équilibre chimique qui condense graphiquement la dualité théorique de la loi d'action des masses : un équilibre chimique peut être envisagé comme un état thermodynamique ou comme un processus d'opposition incessant entre deux réactions chimiques. La direction proposée dans ce traité annonce les deux grands ensembles théoriques qui vont se développer dans la période suivante et qui vont structurer la chimie physique des réactions : la thermodynamique pour les équilibres et les mécanismes réactionnels pour la compréhension de la marche des réactions, future « cinétique chimique ».

Finalement, l'origine de cette opposition très forte apparue en France dans le domaine de la voie sèche correspond aux travaux de l'ENS sur la dissociation liés aux interrogations plus larges d'un collectif minéro-métallurgique de hautes températures. Le dynamisme de ce dernier doit beaucoup au contexte national d'existence du Corps des Mines, d'encouragement de travaux appliqués par l'Empire et d'une bonne maîtrise initiale en chimie française des techniques de chimie pneumatique*, d'analyse élémentaire* avec les travaux de GAY-LUSSAC ou DUMAS sur ce sujet¹. Cet ensemble prend place dans un contexte où les laboratoires sont encore peu développés et dans lequel les chimistes collaborent régulièrement avec des industriels pour développer des recherches. Celles-ci donnent ensuite lieu à un ensemble de travaux en voie sèche reconnus internationalement après 1867 et cités dans les travaux de l'autrichien PFAUNDLER ou l'allemand HORSTMANN par exemple. Par ailleurs, ce savoir-faire permettra ensuite dans la période 1885/1900 quelques travaux importants sur les équilibres en voie sèche inspirés par les synthèses théoriques de LE CHATELIER ou DUHEM². Ces recherches françaises ont donc joué en définitive un rôle majeur dans l'émergence des théories de chimie physique des réactions. La réussite industrielle de l'Allemagne d'une part et la productivité des physico-chimistes allemands d'autre part à la fin du XIX^e siècle ne doivent pas laisser croire que la créativité scientifique était faible en France à cette époque car au début du XX^e siècle, les chimistes français disposent de techniques physico-chimiques performantes et les exploitent dans des travaux également reconnus à l'échelle internationale³.

1. Des compléments ont été rappelés en annexe B.

2. Résumés en annexe G.

3. Henri MOISSAN, Paul SABATIER, Victor GRIGNARD, Jean PERRIN (1870–1942) témoignent du rayon-

Les appareils et les faits en chimie De la narration du conflit apparu entre deux approches de mécanique chimique dans deux types de collectifs techno-scientifiques ressort un mécanisme général de production des faits scientifiques. La première partie a analysé l'émergence de faits nouveaux liés aux hautes températures et montré qu'ils sont formés en deux temps : d'abord quelques faits énoncés grâce à un concept et à des appareils inspirés de techniques d'ateliers puis une recherche d'un plus grand nombre de faits reliés entre eux par un cadre conceptuel plus étoffé et produits par des appareils plus spécifiques au laboratoire mais toujours proches de leur contexte technique d'origine. Dans cette deuxième phase, la recherche d'analogies a été à chaque fois repérée, soit entre dissociation et changement d'état en minéro-métallurgie, soit entre voie sèche et voie humide en pharmaco-chimie, avec dans ce cas existence de premiers formalismes. Cette progressivité du fait est indispensable à la formation du regard des expérimentateurs et à la constitution d'une expérience commune au collectif⁴. La deuxième partie a mis en évidence une autre période déclenchée par la confrontation de ces faits nouveaux à l'ensemble des réflexions de mécanique chimique. Ils peuvent alors rencontrer critiques et résistances. De plus, ils se font concurrence, ce qui entraîne une volonté dans chaque collectif d'avancer plus en avant dans la connaissance des phénomènes. La conséquence est un autre type de recherche essayant de donner à ces faits un sens plus général et de les associer à une ou des lois expérimentales. Il en résulte un détachement des objets techno-scientifiques de leur contexte technique initial, les transformant en objets épistémiques. À plus long terme, le poids des collectifs techno-scientifiques diminue car l'objet épistémique impose des questionnements envisageables du point de vue de théories qui redistribuent les problèmes, l'équilibre devenant un objet d'étude de la thermodynamique et la vitesse de réaction, celui de la cinétique chimique. Je ne décris pas cependant un schéma positiviste dans lequel l'ensemble d'une science progresse sous la forme d'une séquence de type *découverte de faits/classement des faits/élaboration d'une théorie* car la production des faits nouveaux peut suivre des cheminements distincts dans chaque domaine techno-scientifique. Minéro-métallurgie et pharmaco-chimie en voie sèche sont des secteurs clivés dans la mesure où les pharmaco-chimistes disposent d'éléments de formalisme et de concepts convenant à ce qu'ils veulent faire par adaptation de la chimie des sels alors que la minéro-métallurgie de haute température est à un stade débutant. Les deux s'orientent alors dans des directions différentes. Cependant, les nouvelles idées en minéro-métallurgie de hautes températures stimulent la recherche en pharmaco-chimie, ce qui en retour aide à affiner le concept de dissociation et même le pousse à se transformer. Une science ne progresse donc pas positivement d'un seul bloc mais les différents domaines techno-scientifiques qui en forment la trame se redéfinissent en permanence au fur et à mesure qu'ils croissent et s'influencent.

Cette analyse des étapes du développement des faits sous l'angle de l'histoire des appareils a conduit à dégager plusieurs rôles joués par ces derniers qu'il est maintenant possible de résumer. Concernant la production de *faits nouveaux*, l'appareillage permet l'acquisition d'une *technicité*⁵, stimule la créativité conceptuelle en préparant à la perception des phénomènes, apporte la possibilité de liens logiques dans les raisonnements, joue un rôle dans la rhétorique de la

nement des travaux français au début du XX^e siècle. De même, la grande durée du conflit entre atomisme et équivalentisme n'a en fait pas vraiment entravé l'arrivée en France d'utilisation de modèles théoriques microscopiques. L'exemple du chimiste René MARCELIN (1885–1914) au début du XX^e siècle le montre. Sur ce savant, voir [LAIDLER 1985b] et [MYSELS 1986].

4. C'est une des thèses principale de L. FLECK [FLECK 1935 (trad. 2008), p. 24, 94].

5. Aptitude à déverrouiller un problème chimique par la maîtrise de techniques (voir la page 76).

preuve et la recherche d'une expertise et enfin est associé à la circulation du (ou des) concepts⁶. Dans le cas des *faits généraux* et des *lois expérimentales*, d'autres fonctions apparaissent : la standardisation des protocoles expérimentaux, l'aptitude à former les nouveaux chercheurs et à leur donner des outils de réflexion pour des problèmes nouveaux, l'accumulation de données sous une forme régulière correspondant à une loi, ce qui permet de proposer des formalismes et de préparer des systèmes théoriques, l'aptitude à régler des controverses à condition que les appareils soient associés à des lois exprimées de manière formelle⁷. Enfin, la particularité fondamentale de la chimie du XIX^e siècle mise en évidence ici est une manière d'utiliser les instruments sous forme de deux catégories qui se répondent : ceux qui permettent l'analyse et ceux qui permettent la production des corps.

La méthodologie de recherche et d'analyse de l'appareillage que j'ai proposée⁸ a permis de mettre en évidence méthodiquement tous ces aspects en tenant compte non seulement de l'usage des appareils au laboratoire mais aussi de leur généalogie technique, de leur dimension sociale, de leur utilisation comme moyens de monstration de la science face à différents publics et de leur rôle dans la narration expérimentale. La généalogie en particulier montre les circulations techniques entre laboratoires et ateliers de manufacture d'une part et rôle des fabricants d'instruments d'autre part. Sur le plan épistémologique, l'ensemble de ces rôles présente l'intérêt d'identifier les étapes de production des faits. Dans d'autres domaines scientifiques, d'autres rôles apparaîtraient certainement et leur mise en évidence ordonnée pourrait intéresser des approches plus générales sur la science. Dans l'article « Expérimentation, instrumentation et argumentation », Yves GINGRAS et Benoît GODIN décrivent l'activité scientifique comme un dialogue à trois niveaux : entre le scientifique et la nature, entre « l'expérimentation instrumentée » et les « théories du phénomène étudié » puis entre experts⁹. Ces trois dimensions de l'activité scientifique sont en effet apparues dans mon analyse de l'appareillage. D'une part les appareils permettent de déclencher des phénomènes grâce à la possibilité pour les chimistes de produire des corps particuliers, d'autre part ils aident à construire des raisonnements en créant des liens entre le monde matériel et les idées et enfin ils sont en permanence mobilisés dans les publications, les débats ou les controverses et sont un moyen de reconnaissance de l'expertise et d'échange entre pairs. L'étude historique de l'appareillage scientifique est donc importante pour les sciences de la science.

La recherche de faits au sein de collectifs et la création de connaissances L'établissement des faits est un processus générateur de connaissances car des lois, des formalismes et des objets d'étude scientifique finissent par être désignés. Ces faits ne sont donc pas simplement une base empirique constatée passivement ni un ensemble d'observations surdéterminées par une théorie préexistente ou par un « paradigme »¹⁰. De plus, les instruments ne servent pas uniquement à faire des mesures. Yves GINGRAS et Benoît GODIN font remarquer à ce propos que l'introduction de nouveaux instruments dans la science du XVII^e siècle stimule la création de concepts et aide à reformuler des problèmes mais qu'il faut bien se garder de rapprocher cette

6. Voir la conclusion de la première partie à partir de la page 243 pour un approfondissement de chacun de ces aspects.

7. Voir la conclusion de la deuxième partie (voir la page 395).

8. Voir dans l'introduction générale, à partir de la page 31.

9. GINGRAS et GODIN 1997, p. 156.

10. Voir en introduction générale la page 20.

conclusion du problème de la quantification¹¹. De plus, la recherche de faits apparaît comme relativement autonome par rapport au développement de théories adéquates pour les réactions chimiques qui ne viendront qu'après 1884. La distinction entre concepts et théories me semble importante pour appréhender cet aspect. Pour Friedrich STEINLE, les « concepts empiriques » permettent de « décrire et traiter le monde empirique sans contenir une explication explicite »¹². Selon lui, ces concepts doivent être différenciés de la théorie, les premiers servant à formuler une loi, une observation, à faire des choix et à agir. Ils n'ont pas de rôle explicatif contrairement aux théories mais permettent ensuite de les échaffauder. En général, ils sont admis comme évidents, compris implicitement alors que les théories sont explicites. Ils ne sont ni faux, ni vrais mais appropriés ou non à des objectifs spécifiques. STEINLE attribue d'ailleurs à l'ouvrage de Ludwik FLECK¹³ la vertu d'avoir identifié cette activité de la science bien plus qu'un aspect sociologique qu'on lui prête parfois¹⁴. Ici, l'analyse des appareils a montré leur rôle central dans la formation des concepts. Des théories plus ou moins proches du domaine de recherche d'un collectif techno-scientifique peuvent stimuler l'identification des faits mais elles ne sont pas adaptées à ces faits dans un premier temps. Par exemple la thermodynamique, d'ailleurs en voie d'élaboration, ou alors les formalismes de la voie humide, qui eux non plus ne sont de toute façon pas encore constitués en théories entre 1850 et 1884, encouragent les recherches de mécanique par voie sèche. C'est la juxtaposition de l'activité de collectifs qui permet de décrire au mieux la période étudiée ici.

La proposition d'une association de *subcultures* imprimant à la science un mouvement d'ensemble par Peter GALISON est intéressante pour décrire cet entrelacement de groupes menant des recherches dans des directions différentes mais il a été reproché à ce modèle épistémologique un flou quant à la définition précise des *subcultures* et des zones d'échanges entre elles¹⁵. Par ailleurs l'existence de domaines juxtaposés dans un plus grand ensemble n'est après tout peut être pas une caractéristique de la science¹⁶. Pour traduire la relative autonomie entre vie des théories et vie d'un domaine expérimental, GALISON les classe par ailleurs dans une même catégorie. Il y aurait des *subcultures* expérimentales, théoriques et de fabricants d'instruments. Leurs interactions sont décrites par la métaphore du mur de briques représentant l'ensemble de la physique¹⁷. Les échanges entre briques ou *subcultures* se font au sein de « zones d'échanges » (« *Trading Zones* ») par le partage de pratiques et l'adaptation réciproque des terminologies¹⁸. Cette métaphore est parlante mais donne l'image de groupes plutôt rigides. Le schéma que je donne à propos de la mécanique chimique par voie sèche est plutôt celui de collectifs techno-scientifiques producteurs de faits nouveaux dont les possibilités techniques sont stimulées par des fabricants et dont les recherches sont conceptuellement redéfinies par de nouveaux apports formels ou par des théories voisines (la mécanique de la chaleur par exemple). Dans un second temps, quand ces collectifs abordent la recherche de lois et de faits généraux, ils changent intérieurement. Des sous-ensembles, parfois appelés « écoles », et pour lesquels j'ai proposé le

11. GINGRAS et GODIN 1997, p. 152.

12. Ma traduction [STEINLE 2009, p. 309].

13. FLECK 1935 (trad. 2008).

14. STEINLE 2009, p. 312.

15. Voir la recension [DARIGOL 2001]. J'ai choisi de ne pas traduire le mot *subculture* par « sous-culture » en raison de sa connotation péjorative en français.

16. Sur ces critiques, voir : [ibid.].

17. GALISON 1997, p. 19, 799.

18. [ibid., p. 803].

terme « groupe épistémique » ont pour action de détacher l'objet d'étude de ses origines technoscientifiques afin d'énoncer des faits scientifiques généraux et d'identifier des lois. Les controverses en résultant conduisent à de nouvelles modifications conceptuelles et à la recherche de formalismes qui redéfinissent ces approches en embryons de théories tout en classant les problèmes. Plus le temps passe, plus les fabricants d'instruments et les théoriciens viennent alors s'intercaler individuellement entre les collectifs. Les fabricants d'instrument jouent un rôle de médiateurs techniques tandis que les savants théoriciens, comme par exemple PFAUNDLER, HORSTMANN, LEMOINE, LE CHATELIER ou DUHEM interviennent quand suffisamment de faits ont été produits, classés et ordonnés. Quant aux théories cousines, comme la thermodynamique, qui dans un premier temps peinent à expliquer directement les faits, elles encouragent la recherche de faits nouveaux dans des collectifs qui les connaissent (par exemples les professeurs des Mines, à l'aise en thermodynamique) mais sont également contraintes d'évoluer pour réussir à interpréter complètement les faits. Ce travail est réalisé par des individualités (MASSIEU ou GIBBS) au sein d'un ensemble de théoriciens qui ne s'intéressent pas tous forcément à la réactivité chimique. Dans le domaine étudié ici, ce sont les collectifs techno-scientifiques à l'origine des faits nouveaux qui se rapprochent le plus de cette idée de *subculture*¹⁹. Ils sont principalement caractérisés par les objets d'étude techno-scientifiques étudiés, les appareils pour les manipuler et les concepts destinés à saisir les phénomènes les concernant. Des valeurs sur l'intérêt social de la science sont parfois partagées. En chimie, la maîtrise de l'appareillage est fondamentale d'où mon choix d'avoir choisi l'entrée matérielle et d'avoir développé une méthodologie d'étude des appareils. Il serait aussi possible de prendre comme entrée les objets techno-scientifiques ou les cadres conceptuels ou encore les méthodologies et les rhétoriques d'exposition des faits en tenant compte des autres composantes pour caractériser la manière dont le collectif établit des faits.

Pour ce mécanisme, les métaphores dynamiques de la coalescence et de la réorganisation interne conviendraient mieux que celle du mur de brique : des centres cognitifs formés isolément sur la base de groupes techno-scientifiques croissent et échangent techniques et méthodologies de recherche. Les fabricants d'instruments et les réflexions de nature théorique aident au contact entre collectifs. La croissance de ces noyaux finit par les rapprocher les uns des autres et par les souder. De plus grands ensembles se forment alors, défendant des approches d'un type de problème. Par exemple, ici, à partir de 1867, l'approche de la dissociation se heurte à celle de l'action inverse. En grandissant, ces collectifs changent ensuite dans leur organisation interne en donnant naissance à des groupes épistémiques spécialisés sur quelques questions particulières. À la fin du XIX^e siècle, les approches de la dissociation et de l'action inverse préparent alors la naissance de deux spécialités disciplinaires de chimie physique, la thermodynamique et la cinétique chimiques. Dans le domaine de la chimie, le progrès de la science n'est donc pas un mouvement d'ensemble en bloc mais est fondé sur des dynamiques de groupes dont le lien à la technique peut varier et qui dessine par ailleurs une forme de contingence des idées en raison de ce lien²⁰.

19. Dans *Experiments, Models, Paper Tools*, U. KLEIN définit le terme de *culture* en un sens qui a également inspiré mes réflexions (voir la page 110) [KLEIN 2003, p. 41-42].

20. Cet ensemble de domaines constituant la science physico-chimique à la fin du XIX^e siècle, chacun constitué d'un assemblage d'ingrédients hétérogènes (matériels, conceptuels, théoriques) qui se tiennent parce qu'ils se sont ajustés les uns aux autres peut être rapproché de ce que Léna SOLER nomme la « plasticité des pratiques ». Chacun des assemblages tient par l'association de protocoles, de faits et d'experts et ces « co-stabilisations » auraient pu à certains moments prendre une forme différente [SOLER 2009, p. 301].

Une autre conclusion importante qui éclaire la relation entre science et technique en chimie à cette époque est qu'au sein des collectifs techno-scientifiques, ces appareils de chimie s'inspirent de techniques artisanales ou industrielles. Ursula KLEIN a montré qu'au XVIII^e siècle le cadre conceptuel du composé chimique naît essentiellement de pratiques d'arts chimiques relativement détachées de la philosophie naturelle²¹. Ce schéma perdure selon moi au XIX^e siècle et apparaît dans le mécanisme de découverte de faits nouveaux mis en évidence dans cette thèse. Il y a donc une interaction entre science et technique non pas parce que la première expliquerait la deuxième ou parce que la deuxième fournirait des problèmes à résoudre par une science théorique définitivement constituée, mais parce que le rapport qui existe entre des hommes et les techniques qu'ils utilisent leur pose des problèmes et oriente leur pensée en déclenchant une focalisation de l'esprit sur des phénomènes d'abord, puis stimule une créativité conceptuelle qui permet de les saisir. Sont alors progressivement désignés les objets de l'investigation scientifique tandis que l'art de manipuler les appareils constitue le domaine de la technique ou de la technologie. Je pense enfin que la technicité nécessaire à la production de ces faits voit ensuite son rapport aux arts et à l'industrie s'estomper au fur et à mesure que le domaine considéré prend de l'ancienneté. Si ce mécanisme est généralisable à d'autres sciences et à d'autres moments, il caractérise peut-être la science apparue à l'époque moderne au XVII^e siècle. La proximité entre science et technique depuis cette période jusqu'à maintenant correspondrait à des phases d'émergence de domaines d'étude nouveaux comme le cas des hautes températures l'a montré ici.

Intérêt de l'analyse de la production du fait scientifique pour l'épistémologie L'analyse de la production des faits est donc plus généralement une question épistémologique importante puisqu'elle indique comment sont élaborés les cadres conceptuels sous-jacents à la théorie. Elle permet de plus de comprendre les voies dans lesquelles s'engagent des collectifs de chercheurs, celles-ci proposant des catégories de problèmes eux-mêmes tributaires des choix conceptuels, méthodologiques et instrumentaux qui ont précédé. Le travail théorique consiste ensuite à établir la cohérence logique de ces choix progressifs ayant permis d'énoncer des faits et ayant désigné les objets de l'investigation scientifique. Les théories sont formulées par quelques savants doués d'un esprit de synthèse suffisamment puissant – et, dans le contexte de la fin du XIX^e siècle, performants en mathématiques – pour rassembler dans des systèmes logiques ordonnés, des pratiques, des concepts, des moyens de représentation graphiques et des outils de traitement des données expérimentales provenant d'un ou plusieurs collectifs. A côté de l'étude de ces penseurs brillants doit donc figurer celle de l'ensemble des expérimentateurs, des savants entrepreneurs, des techniciens, des opérateurs qui transmettent le geste, des universitaires aux carrières moins prestigieuses, des aides de laboratoires et des préparateurs qui constituent les collectifs à l'origine des faits et des cadres conceptuels. Peuvent ensuite se poser des questions d'ordre philosophique sur le statut de ces théories. Mais pour pouvoir discuter d'une question philosophique comme le réalisme des objets scientifiques par exemple, il faut comprendre comment des concepts opératoires sont devenus des objets scientifiques, par exemple, dans le domaine étudié ici, comment l'étape élémentaire d'un mécanisme chimique devient un objet ou encore, comment des courbes d'équilibres finissent par donner des diagrammes d'états dont les points représentatifs représentent un état physique réel. Il faut donc développer une histoire épis-

21. KLEIN 1996, p. 282-283.

témologique analysant l'activité des collectifs techno-scientifiques à la croisée des laboratoires, des amphithéâtres, des manufactures et de tout autre lieu abritant le même type d'appareillage et s'intéressant aux mêmes objets techno-scientifiques.

Je n'ai pas analysé de manière complète toutes les théories sur la réactivité chimique apparues à la fin des années 1880. J'ai montré en revanche que des *système théoriques* complets, définis comme des ensembles articulés logiquement à partir de principes, de concepts, de faits puis de développement formels, se mettent en place à compter du milieu de cette décennie. L'analyse de la synthèse théorique de VAN'T HOFF de 1884 (voir la page 386) me semble indiquer la manière dont ces théories apparaissent²². La dualité d'interprétation de l'équilibre chimique qui conduit progressivement au découpage théorique thermodynamique chimique/cinétique chimique est essentiellement le fruit de l'opposition entre cadres conceptuels et techniques mis en place par des collectifs techno-scientifique lors de la recherche de faits nouveaux. Des systèmes formels se développent ensuite en adaptant des résultats de thermodynamique sur des gaz parfait ou en transposant des relations de vitesses en chimie des sels à la voie sèche. Les théories résultent ensuite essentiellement d'une mise en ordre des formalismes. Les *théoriciens*, terme utilisé ici au sens de savants faisant œuvre d'une démarche de synthèse de ces formalismes et non pas au sens d'un savant dont l'orientation philosophique serait toujours celle d'une vision théorique de la science, réalisent ces synthèses sur la base de la bonne connaissance de ces pratiques et de ces concepts, souvent parce qu'ils y ont été formés ou alors parce que leurs capacités leur permet de les comprendre en profondeur. L'existence de dualités théoriques ou de problèmes « d'incommensurabilités » entre théories peuvent alors trouver une interprétation car elles sont la conséquence des orientations conceptuelles prises par les collectifs techno-scientifiques lors de le recherche de faits nouveaux. Mais la chronologie entre établissement de faits et théorie peut être complexe car, parfois, le cadre conceptuel est neuf ou parfois, il est emprunté à un autre domaine, articulé à des éléments de formalisme préexistants. Par exemple, la dissociation est inspirée d'une idée générale ancienne, se précise ensuite par son articulation au matériel puis importe les concepts de chaleur latente et de tension de dissociation analogue à la chaleur de changement d'état et la tension de vapeur. De même, l'action inverse a déjà fait l'objet de formalismes en chimie des sels avant d'être importée en voie sèche. Par ailleurs, dans le cas où des théories d'un autre domaine orientent les recherches, les concepts servant à formuler les faits ne sont pas uniquement de nature « empirique » au sens de STEINLE, ou opératoires, mais aussi théoriques, comme par exemple le cas de la tension de dissociation formé par analogie avec la tension de vapeur. Un cadre conceptuel complexe formés de concepts opératoires et théoriques se met donc généralement en place dans une phase de recherches de faits nouveaux.

L'idée initiale était d'étudier le rôle des appareils sur une plus longue période allant jusqu'à la première guerre mondiale mais la tâche s'est avérée trop lourde pour une seule thèse. Avec le contexte technique lié à l'électricité à partir des années 1880, les progrès en haute pression, la production de basses températures et les recherches sur les catalyseurs, le sujet de la réactivité chimique prend de l'ampleur à la fin du siècle. J'ai pu m'en rendre compte en parcourant les sommaires des premiers numéros de la *Revue de chimie physique* publiée à partir de 1903, en commençant à analyser des montages concernant la radioactivité inspirés des appareils de voie sèche ou en lisant des travaux de chimie physique microscopique du début du XX^e siècle, comme ceux de René MARCELIN²³. Les annexes F et G montrent également le succès des

22. Pour des analyses détaillées, je renvoie à [ANTZOULATOS 2016] et [GOUPIL 1986].

23. Je les évoque dans le glossaire, à l'entrée [cinétique chimique*](#).

montages de dissociation à la fin du XIX^e siècle. Il n'était pas possible dans le cadre de cette problématique d'aller plus loin sur ces sujets mais j'ai montré justement en périodisant l'histoire du développement de ces appareils et en décidant de clore l'analyse au moment où les premières véritables théories de chimie physique sont publiées, que les phases de recherches préliminaires à ces théories sont importantes pour l'épistémologie car on y trouve les germes d'orientations théoriques futures, formés dans une intense activité de créativité conceptuelle, graphique et symbolique couplée à des inventions matérielles.

Finalement, l'assemblage de ces techniques expérimentales et de ses théories conduira à des spécialités disciplinaires différentes, la thermodynamique et la cinétique chimiques, avec chacune dans leur récit fondateur et dans leur batterie d'exemples standards des cas rattachés à des contextes techno-scientifiques particuliers. Tout traité actuel de thermodynamique mentionne des cas de dissociation à haute température ou celui de « l'équilibre de BOUDOUARD » entre le carbone et le dioxyde de carbone²⁴, très ancré dans la question métallurgique, par exemple.

Intérêt de l'analyse des collectifs producteurs de faits pour la compréhension de la naissance des disciplines Il est donc maintenant possible d'apporter une dernière conclusion en proposant un éclairage à la difficulté évoquée en introduction sur la définition des disciplines. Pour examiner la genèse de disciplines il faut au préalable comprendre la manière dont ont été produits les faits dans des collectifs techno-scientifiques. J'identifie en amont de la proclamation, au milieu des années 1880, d'une nouvelle discipline, la chimie physique, par VAN'T HOFF, ARRHENIUS et OSTWALD, une période de trois à quatre décennies caractérisée par une activité d'abord techno-scientifique puis par une recherche de lois expérimentales et de formalismes eux aussi fortement favorisés par de nouvelles techniques, celles du vide et des hautes pressions. Les collectifs donnent parfois naissance à des sous-collectifs plus spécialisés, des groupes épistémiques ou encore des « écoles de recherche » lorsqu'ils sont localisés, en mettant à disposition de leurs membres des manières de travailler sur les plans techniques, conceptuel et rhétoriques. Lorsque ces groupes sont très actifs, ils produisent les lois préparant les constructions théoriques et consolident des positions institutionnelles. Les développements théoriques encouragent à leur tour les rapprochements entre collectifs. Cela fixe de nouveaux programmes plus vastes et plus rassembleurs, encouragés par le développement d'institutions ou de revues, mouvement à l'origine de « disciplines » dans le contexte de la science des deux derniers siècles. Cependant, des synthèses théoriques peuvent rester incompatibles ou même rivales, ce qui conduit à des spécialités disciplinaires se référant à des principes théoriques et des études fondatrices différentes. Le terme de « discipline » est alors à prendre au sens propre : les connaissances sont « disciplinées », c'est-à-dire ordonnées ; des normes méthodologiques sont énoncées ; des traités sont publiés pour participer à cette mise en ordre et permettre la diffusion des connaissances dont la finalité est collectivement entérinée. Souvent, le poids des études fondatrices est exagéré par les contributeurs de la discipline afin de la cimenter, c'est ce qu'on appelle le « récit légendaire ». Si l'appareillage reste très présent dans l'identité disciplinaire c'est parce qu'il est indissociable de la définition des faits, des concepts initiaux, de leur compréhension et des situations expérimentales ayant soutenues les premiers développements théoriques. On le retrouve donc toujours dans l'exposé de l'historique des disciplines.

Même si ce n'est pas le sujet principal de cette thèse, on peut donc proposer l'idée d'un

24. Voir l'annexe G sur Octave BOUDOUARD (1872–1923).

schéma explicatif de l'émergence de la chimie physique. OSTWALD ou VAN'T HOFF présentent la chimie physique dans une optique positiviste comtienne, comme une étape de l'histoire de l'ensemble de la chimie qui la ferait passer à un âge rationnel²⁵. Mais je pense que s'il se forme progressivement une *chimie physique* à la fin du XIX^e siècle, c'est parce que la méthode *chimique* fondée sur la dialectique entre opérations de production de corps et techniques d'analyse reste la base pour démêler la complexité et aborder la pluralité des espèces chimiques mais qu'en même temps les collectifs abordant des questions de mécanique chimique se rapprochent de la physique de trois manières : 1) une intention métrologique croissante, analogue à celle de la physique dans le contexte de la fin du XIX^e siècle ; 2) une volonté d'énoncer des propriétés de la matière plus générales 3) une autre volonté de lier ces dernières à des théories physiques. Le montage fermé de type *manométrique* mis au point par Henri DEBRAY en 1867 en est une bonne illustration (voir la page 266). À la suite de ces travaux de voie sèche finalement connectés à la mécanique chimique des sels par l'idée de dissociation ionique à la fin des années 1880 (voir la page 391), d'autres domaines nouveaux émergent, comme la photochimie, l'électrochimie ou la radiochimie donnant le tableau d'une chimie accueillant en permanence de nouvelles recherches techno-scientifiques relatives à l'époque considérée. Ces dernières étant très nombreuses entre 1880 et 1920, la communauté des chimistes ressent finalement le besoin de redéfinir ses disciplines d'où l'impression de profonds changements de la chimie à ce moment.

Après ces recherches montrant que les phases de production de faits nouveaux sont essentielles pour l'épistémologie, qu'il est nécessaire pour les analyser d'identifier des objets techno-scientifiques, les appareils nécessaires à leur manipulation et les collectifs qui en font l'étude, j'ai pour intention d'orienter mes travaux sur l'histoire de tels objets et des techniques qui les entourent afin de comprendre la formation de lignes de recherches en sciences expérimentales.

25. Voir l'introduction des *Études de dynamique chimique* de VAN'T HOFF [VAN'T HOFF 1884] ou l'analyse de John W. SERVOS. Le nom choisi n'est d'ailleurs pas toujours le même : « chimie générale » pour OSTWALD et « chimie théorique » pour NERNST [SERVOS 1990, p. 4].

Annexes



Tables des rapports et des affinités utilisées au XVIII^e siècle

A.1 La table des rapports de GEOFFROY

Les tables d'affinité du XVIII^e siècle peuvent être considérées comme les premiers outils de prévision des transformations chimiques. La première, datant de 1718, est due à Étienne-François GEOFFROY qui utilise plutôt la dénomination « table des rapports ». Sa table est divisée en seize colonnes en tête desquelles est inscrite une substance de référence (voir la figure A.1). Les corps rangés en dessous présentent avec elle des « rapports d'union », ou encore facultés à s'unir, décroissants. Par exemple, si l'on se reporte à la figure A.1, la première colonne de gauche indique que les acides ont d'abord de l'affinité pour les sels alcalis fixes, puis pour les sels alcalis volatils, les terres absorbantes et enfin les substances métalliques¹.

A.2 Diffusion des tables d'affinités

La table de GEOFFROY est peu utilisée dans les années qui suivent sa publication² puis le nombre de tables d'affinité publiées augmente significativement à partir des années 1750³. En relation avec ces symboles apparaissent des schématisations des déplacements chimiques. Les écossais Joseph BLACK et William CULLEN (1710–1790) utilisent dès 1756 une représentation par diagrammes basée sur des cercles séparés en deux parties représentant chaque composant d'un sel binaire⁴. Par exemple, dans la figure A.2, le premier schéma représente la réaction

1. Exemple de sel alcali fixe : carbonate de potassium ou de sodium ; exemple de sel alcali volatil : carbonate d'ammonium ; exemple de terre absorbante : calcaire ou oxydes métalliques.

2. GAY-LUSSAC 1839, p. 410.

3. Deux entre 1718 et 1750, trois dans les années 1750 (en particulier en 1758 celle de Jean-Philippe de LIMBOURG contenant 33 colonnes en réponse à un concours de l'Académie de Rouen), quatre dans les années 1860 et cinq dans les années 1870 [GOUPILO 1986, p. 155-160]. On trouve un exposé systématique sur les affinités dans *Éléments de chimie* (Première édition : 1749) par Pierre-Joseph MACQUER (1718–1784) [*ibid.*, p. 169].

4. *Ibid.*, p. 180.

déroulement des opérations chimiques. Entre 1775 et 1783, le chimiste suédois Tobern BERGMAN publie des tables d'affinité plus volumineuses, avec 49 colonnes, et une distinction entre « voie sèche » et « voie humide » (voir la figure A.3). Il utilise le terme *affinité élective** ou encore, attraction élective, et distingue celles qui interviennent dans les *déplacements simples** et les *déplacements doubles**⁶. Il indique également que les affinités peuvent être perturbées par les circonstances extérieures comme la différence de volatilité, la chaleur ou la solubilité. Les quantités de réactifs présentes peuvent également modifier l'ordre d'affinité⁷.

FIGURE A.3 – Table de BERGMAN pour les attractions électives simples [Goupil 1986, p. 193]

6. Goupil 1986, p. 189.
 7. Holmes 1962, p. 108.

B

Schémas d'instruments de chimie pneumatique du XVIII^e siècle et du début du XIX^e siècle

B.1 La cuve à eau

En chimie pneumatique, le savoir-faire manuel est essentiel comme le montre l'exemple de la *cuve à eau** mise au point par Stephen HALES (1677–1761) en 1727, consistant à récupérer un gaz par déplacement d'eau dans un récipient retourné (voir la figure B.1)¹. Elle sera perfectionnée par la suite sous la forme de la cuve à mercure qui permet en plus de mesurer la pression dans le tube par détermination de la hauteur de mercure.

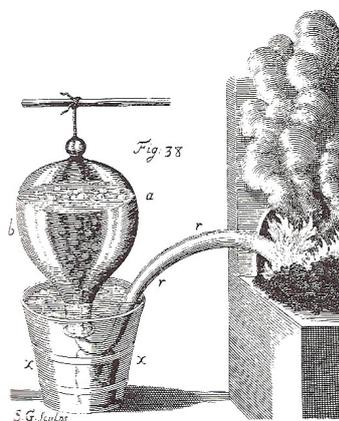


FIGURE B.1 – Cuve à eau de HALES (1727) [CROSLAND 2000, p. 85]

1. [CROSLAND 2000, p. 95], [DAUMAS 1955, p. 129-130], [HOLMES 2000, p. 138]. Sur HALES : [PARTINGTON 1937 (ed. 1960), p. 91-92].

B.2 Les eudiomètres

Les **eudiomètres*** mesurent la variation de volume résultant d'une réaction chimique impliquant des gaz. Au début du XIX^e siècle, ils évoluent vers la forme des **eudiomètres électriques*** permettant de déclencher une réaction par une étincelle. D'après les planches du *Traité de chimie appliquée aux arts* de DUMAS, on peut donner trois exemples d'**eudiomètres électriques*** (voir la figure B.2). Le premier, le plus simple (voir le schéma « fig. 8 »), comporte un tube de verre épais fortifié au sommet par une douille de fer et munie également d'un bouchon pour fermer la partie inférieure. Une tige de fer traverse l'ensemble et un fil de fer spiralé terminé par une boule située près de la tige permet de déclencher l'étincelle. On ouvre ensuite la partie inférieure sur une cuve à mercure qui monte dans le tube si le volume des gaz a diminué. Le modèle désigné « fig. 9 » est l'eudiomètre de Volta qui permet de provoquer la réaction dans le tube situé en bas (entre les deux robinets) puis de faire passer le gaz dans le tube supérieur gradué. L'exemplaire présenté « fig. 17 » correspond à un autre modèle mis au point par GAY-LUSSAC muni d'une soupape².

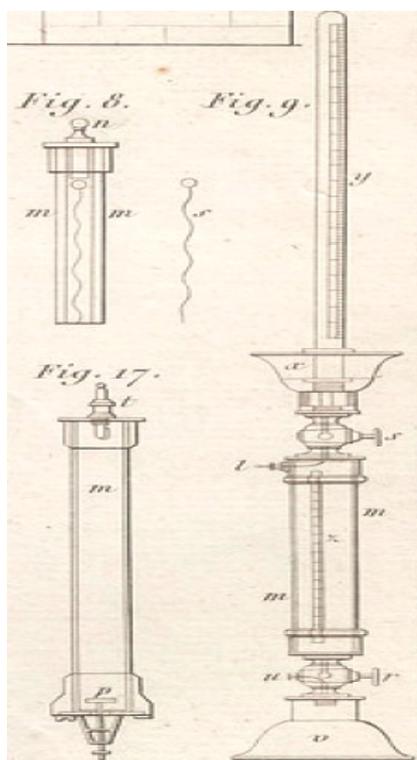


FIGURE B.2 – Schémas d'eudiomètres donnés dans le traité de DUMAS [DUMAS 1828, t. 7, planche 3]

B.3 Caisse pneumatique et gazomètre

La **caisse pneumatique*** est la première version en 1781 d'un système proposé par LAVOISIER permettant de stocker un gaz dans une caisse mobile renversée sur un liquide. Elle a évolué

2. Le fonctionnement de chacun de ces appareils est donné dans [DUMAS 1828, p. 37-39, tome 1]. Les schémas sont donnés dans le tome 7, atlas, planche 3.

techniquement vers le système du **gazomètre*** muni d'un balancier pour lever ou descendre la cuve renversée enfermant le gaz (voir la figure B.3).

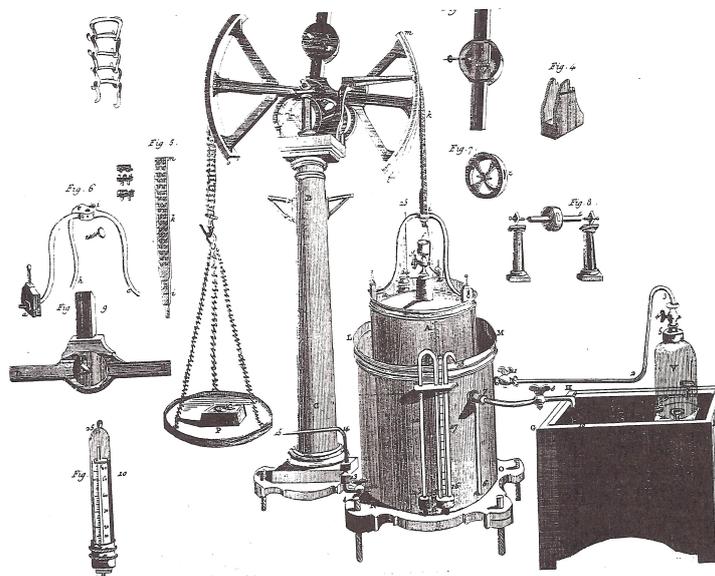


FIGURE B.3 – Gazomètre utilisé par LAVOISIER [T. L. LEVERE 2000, p. 123]

B.4 La machine pneumatique et ses évolutions

La **machine pneumatique*** date du milieu des années 1650. Un premier modèle a été conçu par l'allemand Otto von GUERICKE (1602–1686). Il consiste à extraire de l'air d'un ballon par un corps de pompe muni d'un piston. Robert BOYLE et Robert HOOKE (1635–1703) la perfectionnent ensuite³.

Au début du XIX^e siècle, ce modèle de base est perfectionné, notamment par un système de double-cylindre⁴. Le vide donné par ces pompes est de l'ordre de 10 millimètres de mercure (10 torrs)⁵. Le modèle de l'atelier français DELEUIL présenté à la première Exposition universelle de Londres en 1851 possède un système de valves actionnées par des câbles, permettant une ouverture même à très basse pression (principe donné par Jacques BABINET), permettant de gagner une dépression d'un millimètre de mercure (voir la figure B.4)⁶. Elle rapporte un prix à l'atelier DELEUIL à l'Exposition universelle de Londres de 1851⁷. Présentée à nouveau à l'Exposition universelle de Paris de 1855⁸, elle sera perfectionnée par la suite⁹.

Thomas TURNER TATE (1807–1888), professeur en *ingénierie et mesure* met au point dans les années 1850 une machine à double cylindre permettant d'atteindre 3 millimètres de mercure. La pompe de BIANCHI, conçue au même moment, permet une aspiration permanente avec un

3. Voir [TURNER 1983, p. 97], [LOCQUENEUX 2009, p. 13].

4. Plusieurs modèles sont décrits dans : [TURNER 1983, p. 98].

5. *Ibid.*, p. 99.

6. D'après [*ibid.*, p. 101], c'est un modèle à double cylindre.

7. BRENNI 2010, p. 262.

8. BRENNI 1995, p. 6.

9. En 1865, un article des *Annales de chimie et de physique* relate cette démarche d'amélioration. DELEUIL-fils destine sa machine à des applications industrielles puis en vante les performance et le prix peu élevé [DELEUIL 1865].



FIGURE B.4 – La pompe à vide DELEUIL présentée à l'Exposition universelle de 1851 à Londres [BRENNI 2010, p. 262]

seul cylindre et une système de valve incorporée à la tige creuse du piston. DELEUIL-fils élabore à son tour un modèle à simple cylindre en 1865, dont la lubrification est assurée par la couche fine du gaz. À la fin du XIX^e siècle, des machines à cylindres permettent d'atteindre des vides de 0,5 mm de mercure grâce à des huiles de lubrification spécifiques¹⁰. Des vides encore plus poussés (de l'ordre de 0,1 mm de mercure) sont obtenus avec des pompes d'un autre type, la [pompe de GEISSLER](#) * (milieu des années 1850) et la [pompe de SPRENGEL](#) * (1865). Je donne des détails dans le texte principal¹¹.

B.5 Exemple de montages d'analyse élémentaire en 1841

L'[analyse élémentaire](#)* permet de déterminer les corps simples qui constituent un corps composé par la mesure du volume des gaz dégagés lors de son oxydation.

Un exemple de montage est présenté en figure B.5¹². Il correspond à des travaux de DUMAS avec Jean-Servais STAS sur le poids atomique du carbone publiés en 1841. Il faut y remarquer un dispositif de poussée du gaz, des [tubes de LIEBIG](#) * et l'on se rend compte que la technique de mise en circulation des gaz est classique dans ces montages.

10. TURNER 1983, p. 101-103.

11. Voir la page 259 et le glossaire.

12. DUMAS et STAS 1841, Planche I.

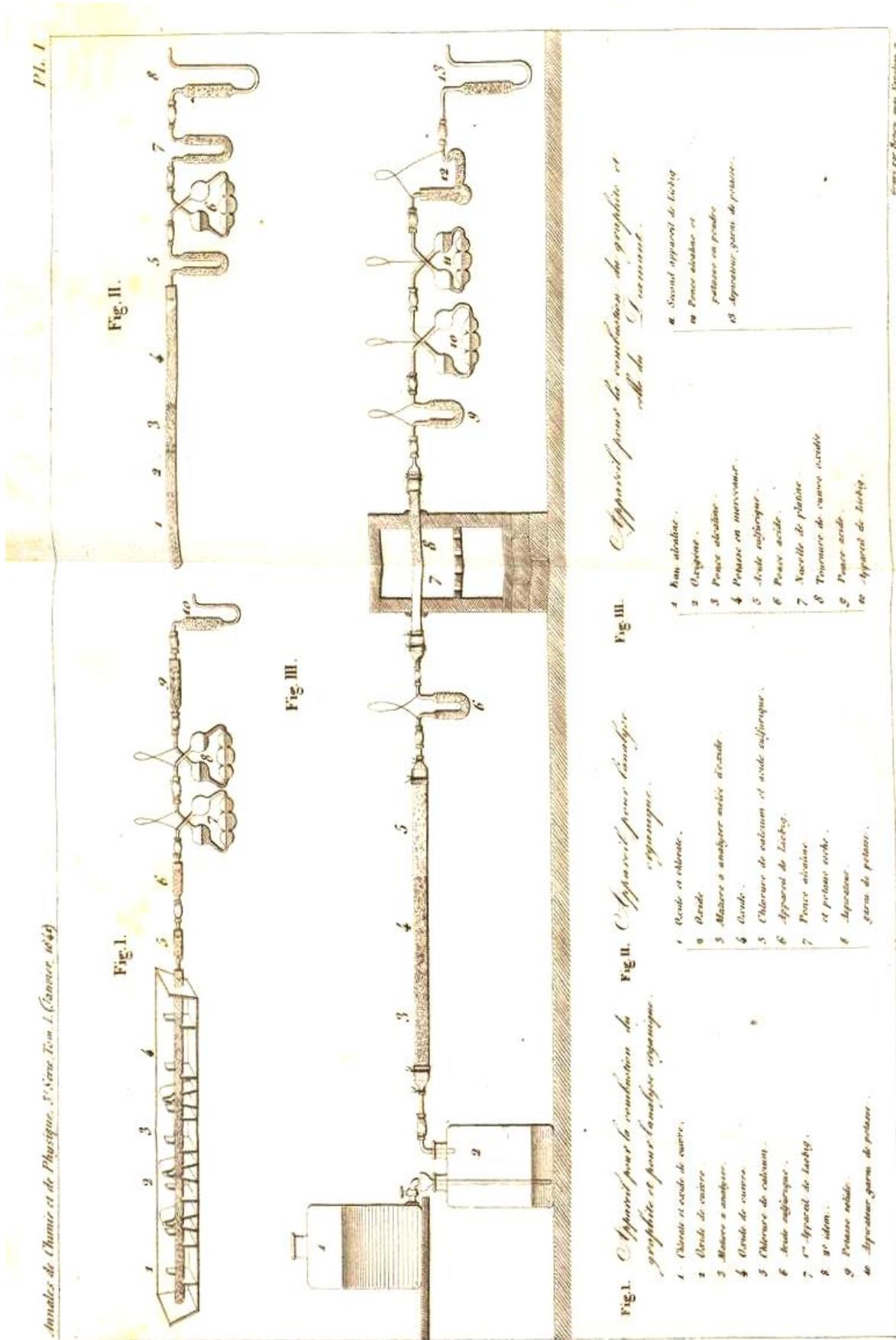


FIGURE B.5 – Appareils d'analyse élémentaire [DUMAS et STAS 1841, Planche I]



Exemple de régulateur de chauffage mis au point à partir du milieu du XIX^e siècle

Les travaux de Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE de 1870 sur l'oxydation du fer mentionnent un régulateur de température de SCHLÆSING. Ces systèmes apparaissent à la moitié du XIX^e siècle et traduisent une recherche technique pour la maîtrise des températures. Ils permettent de faire progresser les possibilités expérimentales à température fixée. Théophile SCHLÆSING publie en 1868 un article décrivant un régulateur de température qui pourrait ressembler à celui utilisé par DEVILLE en 1870 et qui a été mis au point pour la fermentation des tabacs ¹.

L'instrument est représenté en figure C.1. Il est prévu pour être installé à l'extérieur d'un bain dont la température doit être maintenue constante. Une partie non représentée ici contenant du mercure est au contact du bain. À partir du point (a), le tube (ab) prolonge cette partie immergée et se termine en (b) par une membrane en caoutchouc. Le vase (e) peut accueillir du mercure lorsque celui-ci se dilate sous l'effet de la chaleur. Lorsque la température désirée est atteinte, l'opérateur ferme le robinet R et la dilatation du mercure provoque alors le gonflement de la membrane en caoutchouc. Le tube (nm) correspond à une arrivée de gaz combustible et le tube (hk) à sa sortie vers le brûleur. Le gaz passe d'un tube à l'autre au niveau de l'interstice entre (m) et (b). Plus la température est élevée, plus la membrane se gonfle, plus le passage du gaz combustible est entravé et moins le chauffage est fort. Il y a donc un mécanisme de rétroaction.

1. SCHLOESING 1868, p. 206.

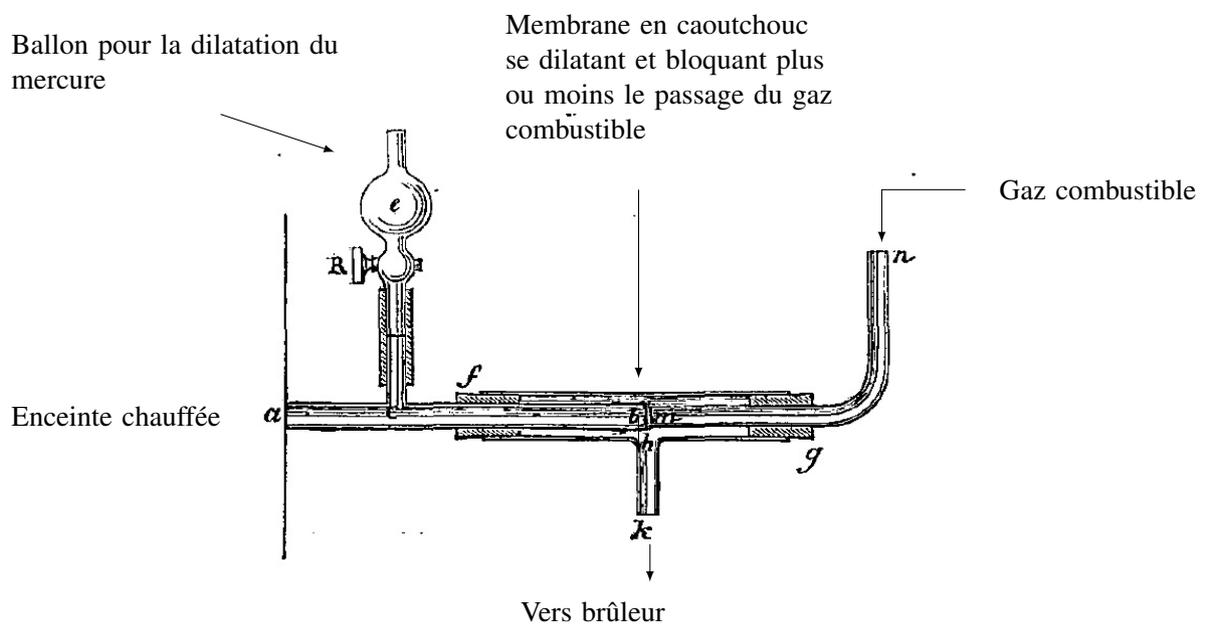


FIGURE C.1 – Régulateur de température de SCHLÆSING [SCHLOESING 1868, p. 206]



L'appareil de préparation de l'acide nitrique anhydre de SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1849)

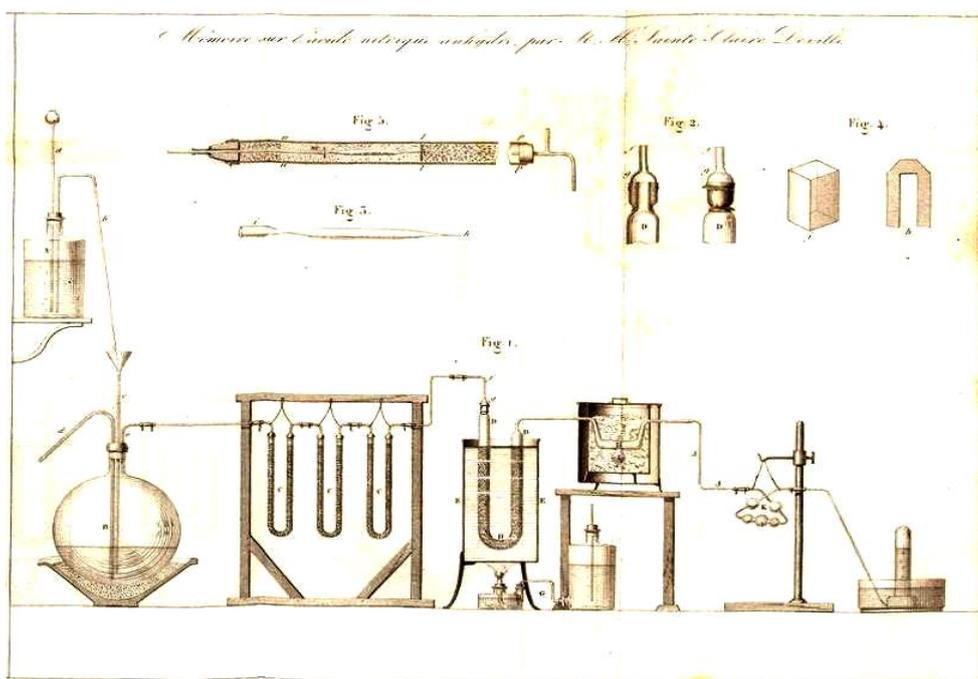
Cet appareil conçu en 1849 à la Faculté des sciences de Besançon montre de quelle manière les techniques de déplacement de gaz provenant de la chimie pneumatique et de l'analyse élémentaire sont réinvesties par Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE pour imaginer un procédé de préparation en voie sèche¹. La figure D.1 représente la planche publiée et une reconstitution schématisée du montage. C'est un appareil ouvert dont le principe général est de mettre en contact du nitrate d'argent parfaitement sec avec un courant de chlore, à une température de quelques dizaines de degrés². L'acide nitrique anhydre ainsi produit, que DEVILLE écrit « AzO_5 » avec la notation en équivalents chimiques*,³ est piégé dans un tube refroidi (voir la figure D.1)⁴.

1. Un descriptif de l'appareil de préparation est esquissé dans la « Note sur la production d'acide nitrique anhydre » présentée à l'Académie des sciences en 1849 [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1849] puis repris en détail et schématisé dans un « Mémoire sur l'acide nitrique anhydre », plus complet, paru en 1850 dans les *Annales de chimie et de physique* [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850].

2. Écriture actuelle : $2 \text{AgNO}_3(\text{solide}) + \text{Cl}_2(\text{gaz}) \longrightarrow 2 \text{AgCl}(\text{solide}) + \text{N}_2\text{O}_5(\text{gaz}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{gaz})$.

3. Voir : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1849, p. 258]. La formule actuelle est N_2O_5 .

4. Il est ensuite transvasé dans un ballon dans un courant de dioxyde de carbone [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, p. 247-248].



Stocké dans le ballon B de 24 Litres, Le chlore est poussé à débit constant par de l'acide sulfurique provenant du réservoir (A) à travers une série de tubes en U destinés à la purification (C) (Ils contiennent de la ponce sulfurique et du chlorure de chaux pour ôter toute trace d'humidité et d'acide chlorhydrique), puis rencontre le nitrate d'argent placé dans le tube D. Ce dernier est chauffé dans un bain d'eau E mis en température par une lampe à alcool. L'acide nitrique anhydre se solidifie ensuite dans le tube H plongé dans un bain de glace et de sel à très basse température (-21°C). Un petit ballon I en partie basse recueille des sous-produits liquides. Le gaz débarrassé de l'acide nitrique anhydre traverse ensuite un **tube de LIEBIG** * K, triangle muni de cinq boules contenant de l'acide sulfurique. Les gaz résiduels sont retenus dans le tube à essai retourné sur une cuve remplie d'eau alcalinisée afin de piéger le chlore.

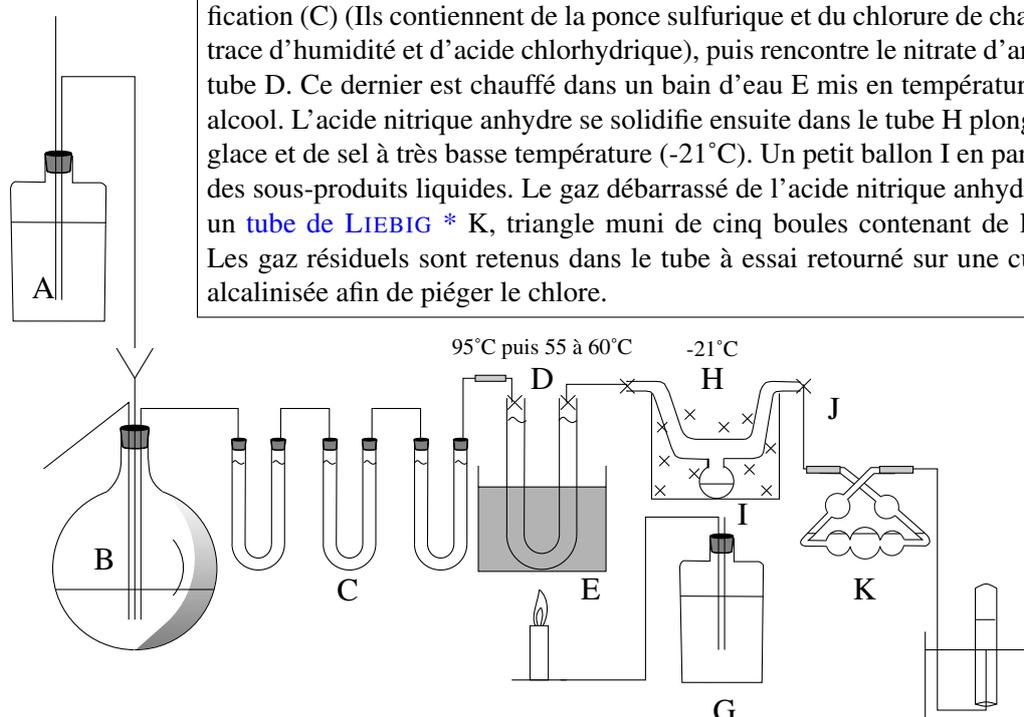


FIGURE D.1 – Schémas de l'appareil de production d'acide nitrique anhydre de DEVILLE [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1850, Planches]



Courriers de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE à propos de l'hydrate de chloral (1879)

Ces deux courriers écrits par Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE en octobre 1879, à la Faculté de médecine de Montpellier, sont liés à la controverse sur l'hydrate de chloral l'opposant, avec son collaborateur Albert MOITESSIER, aux membres de l'ENS¹.

J'ai reproduit le texte pour plus de commodité de lecture. Avec ces courriers, un manuscrit que Rodolphe ENGEL avait prévu de faire paraître dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* a été archivé². Comme l'indique le deuxième courrier, la note n'a jamais été publiée à la demande d'ENGEL qui visiblement préfère ne pas froisser DEVILLE et à qui il s'adresse avec beaucoup de précautions, ces deux courriers en témoignent³. Ces lettres sont importantes dans la mesure où elles montrent que l'idée d'état dissocié conçue dans le domaine de la minéro-métallurgie de haute température est critiquée par les chimistes engagés dans des recherches pharmaco-chimiques. Il n'est pas nécessaire pour eux de distinguer dissociation et décomposition.

1. Analyse de cette controverse à partir de la page 377.

2. Les références de ces courriers sont : [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Correspondances II.142 et II.143].

3. Je ne l'ai pas retrouvée dans les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* du 17 novembre 1879.

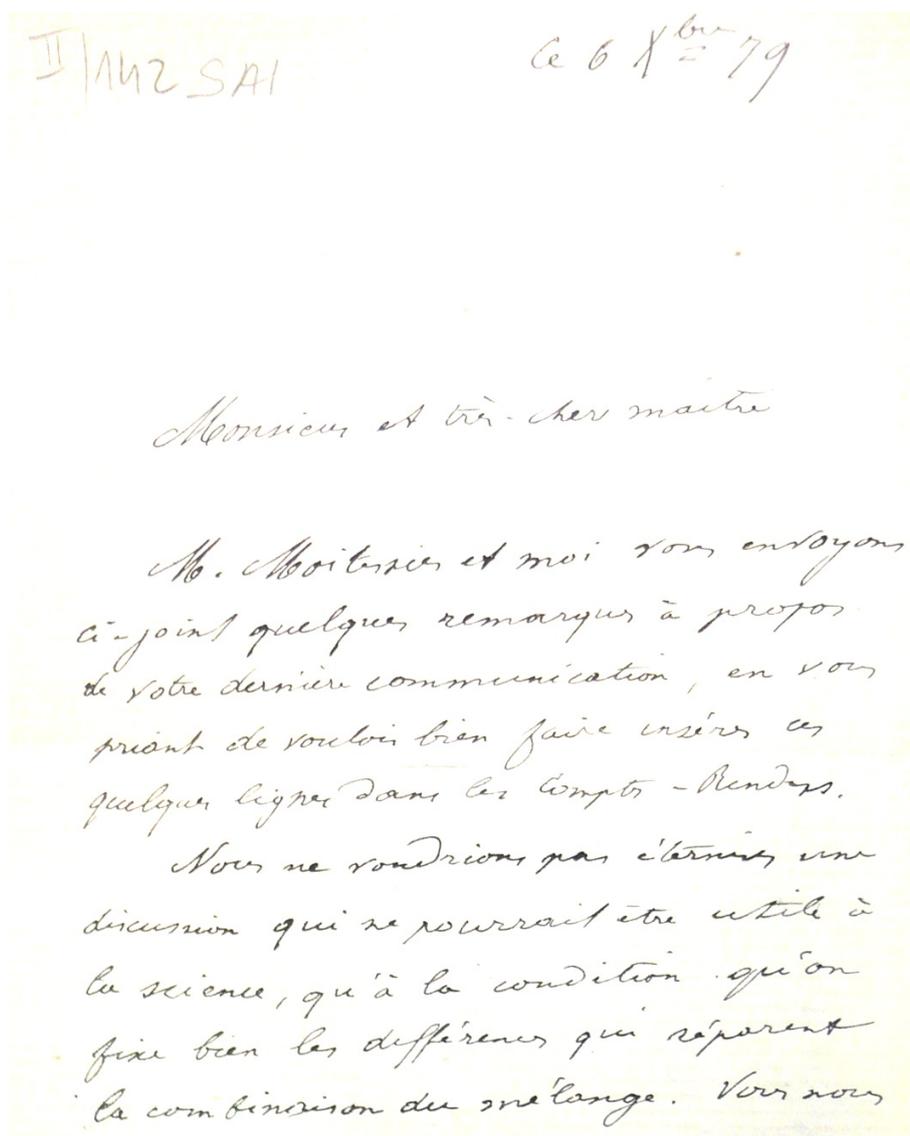
Courrier du 6 octobre 1879⁴

FIGURE E.1 – Extrait du courrier du 6 octobre 1879 de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier II.142]

Le 6 X^{bre} 79

Monsieur et très-cher maître,

M. Moitessier et moi vous envoyons ci-joint quelques remarques à propos de votre dernière communication, en vous priant de vouloir bien faire insérer ces quelques lignes dans les Comptes-Rendus.

Nous ne voudrions pas éterniser une discussion qui ne pourrait être utile à la science qu'à la condition qu'on fixe bien les différences qui séparent la combinaison du mélange. Vous nous obligeriez infiniment en nous donnant vos idées sur ce point. C'est une base un point d'appui nécessaire. Vous semblez avoir sur cette question des idées qui ne sont pas celles généralement admises. En les donnant dans un Mémoire à l'Académie, vous rendriez un grand service en empêchant les discussions

4. *Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier II.142.

de s'égarer. Nous n'attendons pas moins de votre parfaite courtoisie et de l'originalité de vos idées en chimie.

Une chose nous frappe. Nous indiquons un fait très curieux. On ne le nie pas et personne n'en tient compte. Comment expliquer pourtant que l'hydrate de chloral ne soit pas volatil en présence de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de dissociation. Il n'y a pas de loi physique qui rende compte de ce phénomène. L'extension des lois de dissociation l'explique au contraire très bien.

Si vous préférez ne pas faire insérer notre note et répondre à nos objections, nous y consentons volontiers. Ce que nous désirons avant tout, c'est d'être bien fixés sur ces points : quels sont les caractères de la combinaison ? Une substance volatile cesse-t-elle de l'être dans un autre gaz d'après une simple loi physique ?

Le fait signalé par nous est-il faux ? Sinon, pourquoi ne prouve-t-il rien ?

Je vous prie, très cher maître, d'excuser ma lettre écrite à la hâte et de croire à ma considération la plus respectueuse.

R. Engel

PS Nous avons en votre élève, M^r Margottet, un charmant collègue qui s'est bien vite acquis les sympathies de tous.

Note d'ENGEL pour les Comptes-rendus de l'Académie des sciences

Remarques à propos de la communication de
 M. H. Sainte-Claire Deville
 par MM. Boissier et Engel,
 dant une mémoire présentée
 à l'Académie des sciences (séance du 17
 novembre 1879) M. H. Sainte-Claire Deville
 dit qu'aucun des nombreux travaux faits sur
 l'hydrate de chloral n'atteint la conclusion
 de M. Croost, d'après laquelle la vapeur
 d'hydrate de chloral n'est pas décomposée et
 occupe 4 Volumes.

Or nous avons montré (Académie des
 sciences, séance du 28 avril 1879.) que l'hydrate de
 chloral se volatilise à 60° dans la vapeur de
 chloral anhydre et dans la vapeur d'eau, lorsque
 la tension de ses vapeurs est inférieure à la
 tension de dissociation de l'hydrate de chloral
 à 60°; au contraire l'hydrate de chloral
 n'est plus volatil en présence de la vapeur
 de chloral anhydre à une tension supérieure à
 la tension de dissociation de l'hydrate à la
 même température, ce n'est pas là un phénomène
 physique. La loi que nous avons indiquée corres-
 pond aux lois formulées sur la dissociation
 des corps, dont un seul des produits de
 décomposition est volatil.

Or de deux choses l'une; ou le fait
 avancé par nous est faux, auquel cas nous
 reconnaitrons volontiers notre erreur, ou il est
 exact et alors il établit que l'hydrate de chloral
 se décompose en se volatilisant et que la
 décomposition est arrêtée en présence d'un des
 composants à une tension supérieure à la
 tension de dissociation du composé.

L'affirmation de M. H. Sainte-Claire

FIGURE E.2 – Manuscrit de Rodolphe ENGEL prévu pour les Comptes rendus de l'Académie des sciences (1879) [Fonds Sainte-Claire Deville p. d., avec II.142]

Deville ne serait donc pas justifiée.
 Nous nous permettrons également de
 demander à M. Sainte Claire Deville
 à quels caractères on peut reconnaître une
 combinaison d'un simple mélange. Toute
 discussion ultérieure. Tout travail sur la
 question devient impossible si ce premier
 point n'est pas bien établi. Nous avons
 montré que le mélange de volumes égaux
 d'hydrogène sulfuré et d'ammoniacal,
 que le savant professeur de la Sorbonne
 considère comme une combinaison, se
 comporte bien en présence de l'eau, comme
 un mélange, c'est à dire que chacun des
 gaz se dissout séparément dans l'eau;
 si en présence de ce fait on maintient que
 les deux gaz sont combinés, nous ferons
 observer qu'alors tous les mélanges gazeux,
 même l'air atmosphérique, peuvent être envisagés
 comme des combinaisons.

FIGURE E.3 – Manuscrit de Rodolphe ENGEL prévu pour les *Comptes rendus de l'Académie des sciences* (1879)-suite [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, avec II.142]

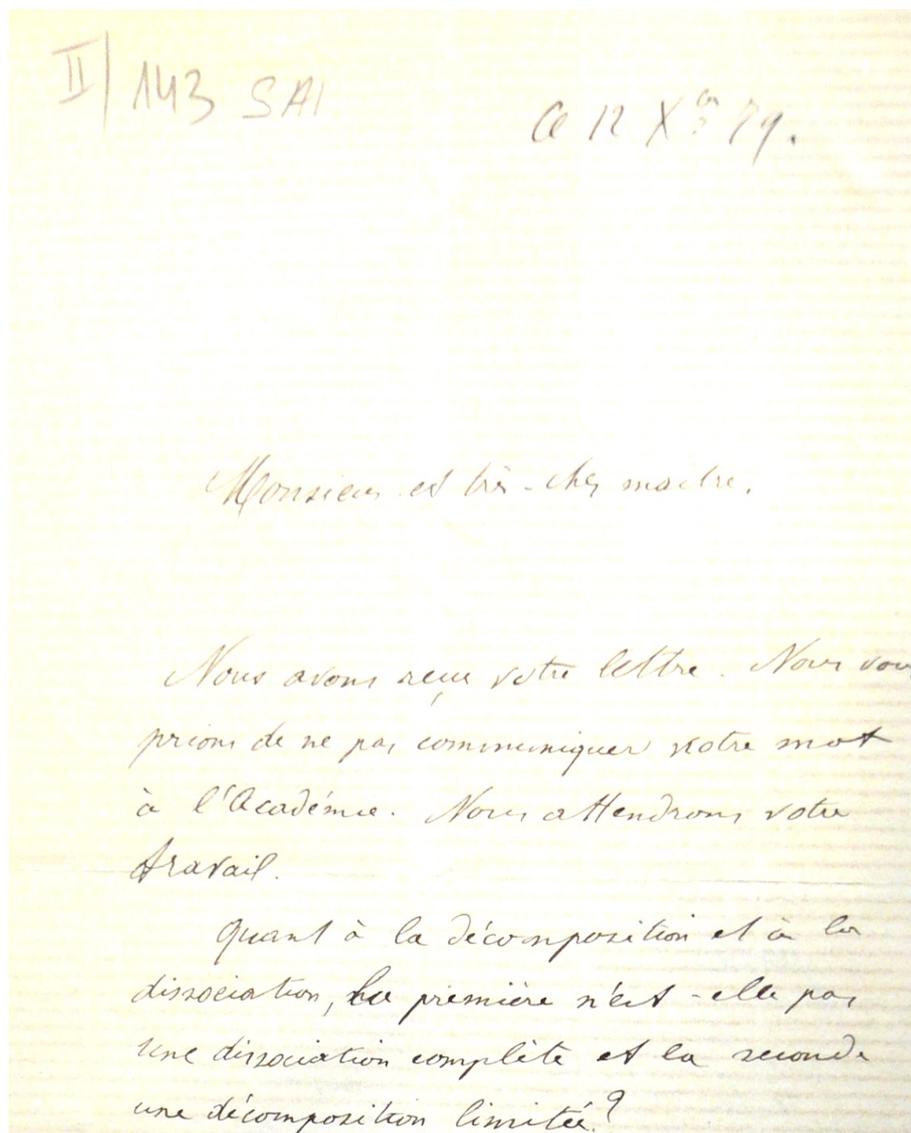
Courrier du 12 octobre 1879⁵

FIGURE E.4 – Extrait du courrier du 12 octobre 1879 de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE [*Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier II.143]

Le 12 X^{bre} 79

Monsieur et très cher maître,

Nous avons reçu votre lettre. Nous vous prions de ne pas communiquer notre mot à l'Académie. Nous attendrons votre travail.

Quant à la décomposition et à la dissociation, la première n'est-elle pas une dissociation complète et la seconde une décomposition limitée ?

C'est ainsi que nous comprenons la décomposition et la dissociation. N'est-ce pas cela ?

Nous chauffons HgO il se décompose en Hg et O. Mais si nous maintenons un tube renfermant HgO à une température convenablement choisie en empêchant O de se

5. *Fonds Sainte-Claire Deville p. d.*, Courrier II.143.

dégager nous aurions une limite à la décomposition. Nous aurions à la fois Hg libre et O libre en vapeurs.

Par refroidissement lent Hg et O se recombineraient, en chauffant plus une nouvelle partie de HgO serait décomposée.

Voilà la dissociation.

Le décomposition est la dissociation totale.

Si M^r Troost admet la dissociation complète ou presque complète de l'hydrate de chloral, nous sommes en effet d'accord.

Mais il serait bon que M^r Troost le dise. Car s'il y a dissociation presque totale, on ne peut conclure, comme le fait M^r Troost que la vapeur de l'hydrate de chloral (*illisible*) occupe 4 volumes.

Si au contraire il y a dissociation partielle, si la majeure partie de la vapeur *est la vapeur d'hydrate de chloral*, comment se fait-il que, d'après nos expériences, *l'hydrate de chloral ne se volatilise plus en présence de chloral anhydre à une certaine tension ?*⁶.

Autrement dit M^r Troost croit à la dissociation très limitée; nous, nous croyons avoir prouvé que la dissociation est complète ou, si nous nous trompons, nous demandons pourquoi l'hydrate ne se volatilise plus alors que d'après les lois du mélange des vapeurs, il devrait se volatiliser dans la vapeur de chloral anhydre, comme dans le vide. Cela a lieu en effet, quand la tension du chloral anhydre est inférieure à la tension de l'hydrate à la même température. Puis tout d'un coup, brusquement, lorsque la tension de l'anhydre augmente, la volatilisation de l'hydrate cesse.

Introduisez de l'eau dans de la vapeur de chloral anhydre, à une tension inférieure à la tension de l'hydrate à la même température et le mercure *baissera* dans le tube. Vous aurez une tension correspondante à la somme des tensions de chaque vapeur.

Introduisez de l'eau dans de la vapeur de chloral anhydre à une tension supérieure à la tension de l'hydrate, le mercure montera dans le tube. De l'hydrate solide en poudre se forme.

Voilà ce qu'il faudrait expliquer pour nous montrer notre erreur, si erreur il y a.

Nous reconnaissons toute la difficulté de ces questions.

Nous allons reprendre leur étude. Nous nous sommes outillés à nouveau pour cela. Nous voulons étudier la loi que nous avons déjà formulée sur la dissociation des corps dont les deux produits sont volatils.

Mais pour cela, il faudrait que les questions soient nettement posées. Et encore une fois que si nous nous sommes trompés, on nous signale notre erreur.

Si vous voyez M^r Troost, veuillez lui communiquer (*nos ?*) lettres. Nous ne serions pas fâchés d'étudier ensemble, s'il le veut bien, ces différentes questions. Ainsi seulement nous arriverons à la vérité que nous cherchons tous.

Croyez-moi, Monsieur, votre tout dévoué et respectueux.

R. Engel

6. Italique correspondant au soulignage par ENGEL.



Circulation des montages de dissociation au plan national pour des usages autres que la mécanique chimique entre 1877 et 1903

Ce chapitre annexe montre qu'à partir du milieu des années 1870, les techniques de dissociation permettent des études différentes de la seule mécanique chimique. Elles servent à faire des caractérisations de produits ou bien à étudier de nouvelles réactions chimiques. Ces techniques ont donc leur vie propre, qui va se poursuivre indépendamment des théories sur la réactivité chimique apparaissant à partir du milieu des années 1880¹. Quelques éléments biographiques complémentaires et sources bibliographiques sur les chimistes utilisant ces montages sont données après plusieurs tableaux indiquant leurs usages.

1. On trouve couramment des courbes de tensions de dissociation encore dans des travaux de chimie minérale des années 1930/1940, je l'ai établi dans la biographie du chimiste Louis HACKSPILL (1880–1963) [LE MEUR 2010, p. 144, 151].

Référence	Titre de la publication	Lieu	Type d'appareil fermé
DITTE 1877	Action des hydracides sur les acides sélénieux et tellureux, étude des combinaisons qui en résultent	Faculté des sciences de Caen (hypothèse)	Manométrique
ISAMBERT 1878	Dissociation de l'hydrate de chlore	Faculté des sciences de Poitiers	Manométrique
DE FORCRAND 1883	Recherches sur les hydrates sulphydrés	Faculté des sciences de Lyon	Manométrique
DEBRAY et JOANNIS 1884b ^a	Sur la décomposition de l'oxyde cuivre par la chaleur	ENS	Manométrique
LESCOEUR 1886 ^b	Sur la dissociation des hydrates de sulfate de cuivre	Faculté de médecine et de pharmacie de Lille	Manométrique
LESCOEUR 1889b ^c	Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues	Faculté de médecine et de pharmacie de Lille	Manométrique
JOANNIS 1891b	Sur les combinaisons formées par l'ammoniac avec les chlorures	Faculté des sciences de Bordeaux	non précisé ^d
JARRY 1899	Recherches sur la dissociation de divers composés ammoniacaux au contact de l'eau	ENS	Manométrique
LANG et RIGAULT 1899	Sur la dissociation du chlorure de cadmium hexammoniacal	Faculté des sciences de Paris	Manométrique
FRANÇOIS 1899	Sur la dissociation de l'iodure de mercurdiammonium	ESPP* (hypothèse)	Manométrique
BAUD 1901	Dissociation et étude thermique du composé $Al_2Cl_6, 18AzH_3$	Faculté des sciences de Montpellier	Manométrique
BONNEFOI 1901	Combinaisons des sels haloïdes du lithium avec l'ammoniac et les amines	Faculté des sciences de Montpellier	Manométrique
A. N. GUNTZ 1899	Sur le sous-oxyde d'argent	ICN*	Manométrique
HUGOT 1900	Recherches sur l'action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métalloïdes	Faculté des sciences de Bordeaux	Manométrique ^e
MENTREL 1902	Sur le baryum-ammonium et l'amidure de baryum	ICN*	Manométrique

a. Voir aussi : [DEBRAY et JOANNIS 1884a].

b. Travaux analogue sur le chlorure de baryum [LESCOEUR 1887].

c. Voir aussi : [LESCOEUR 1886], [LESCOEUR 1887].

d. Une caractérisation par tension de dissociation figure aussi dans [JOANNIS 1891a].

e. Usage ponctuel, montage non décrit ; voir la page 28.

Tableau F.1 – Travaux ayant recours à un appareil fermé de dissociation pour caractériser une espèce chimique (1877-1903)

Référence	Titre de la publication	Lieu	Type d'appareil fermé	Opération à interpréter
DE FORCRAND 1883	Recherches sur les hydrates sulfhydrés	Faculté des sciences de Lyon	Manométrique	Conservation d'un produit
LE CHATELIER 1887b ^a	Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques	EMP*	Manométrique	Cuisson des ciments et plâtres
ISAMBERT 1889	Action de l'oxyde de plomb sur le chlorhydrate d'ammoniac	Faculté des sciences de Poitiers	Manométrique	Réactions de déplacement
LE CHATELIER 1892	Sur la dissociation du bioxyde de baryum	EMP*	Manométrique	Production d'oxygène
LE CHATELIER 1893	Sur la dissociation du plombate de chaux	EMP*	Manométrique	Production d'oxygène
COLSON 1896	Action du gaz chlorhydrique sur les sulfates alcalins	Polytechnique	Manométrique	Réactions de déplacement
COLSON 1897b ^b	Décomposition des sulfates métalliques par l'acide chlorhydrique	Polytechnique	Manométrique	Réactions de déplacement
A. N. GUNTZ 1899	Sur le sous-oxyde d'argent	ICN*	Manométrique	Oxydation de l'argent
GUICHARD 1901	Recherches sur les oxydes, les sulfures et les iodures de molybdène	Faculté des sciences de Paris	Appareil ouvert de DEBRAY (oxyde de fer)	Réactions de déplacement

a. Voir aussi : [LE CHATELIER 1886b].

b. Étude prolongée par une autre du même type sur des composés basiques [COLSON 1897a]. Trois autres publications poursuivent ces travaux par l'étude de la réduction de sels métalliques par l'hydrogène [COLSON 1898] et [COLSON 1899a]. Une dernière étude s'intéresse à des déplacements réciproques de métaux, dont l'argent et un métal volatil, le mercure [COLSON 1899b].

Tableau F.2 – Travaux ayant recours à un appareil inspiré des études de dissociation pour comprendre des opérations de production de corps (1883-1903)

Quelques données biographiques complémentaires

Henri MOISSAN et ses collaborateurs Né à Paris en 1852, MOISSAN suit des études secondaires jusqu'en 1870 au collège de Meaux où sa famille a déménagé en 1864². Il ne suit pas l'enseignement classique mais l'enseignement secondaire spécial en raison de l'origine modeste de ses parents et quitte le collège en 1870 avec un certificat d'études professionnelles, Il entre comme stagiaire en pharmacie à Paris jusqu'en 1874, après avoir été incorporé dans les armées pendant la guerre de 1870 et obtiendra son diplôme de pharmacien en 1879³. Il s'inscrit en 1871-1872 au laboratoire-école ouvert par FRÉMY au Muséum de Paris puis rejoint au bout de six mois l'un de ses amis, PLICQUE, au laboratoire de physiologie végétale de Pierre-Paul DÉHÉRAIN au Museum⁴. Il obtient aussi le baccalauréat en 1874⁵. Après une licence ès sciences en 1877, il se tourne vers la préparation d'une thèse de chimie minérale, « Sur les oxydes métalliques de la famille du fer », pour laquelle il sollicite l'aide de DEBRAY⁶. Ce dernier l'accueille dans un laboratoire provisoire de la Faculté des sciences installé rue Michelet pendant la reconstruction de la Sorbonne⁷. MOISSAN occupe ensuite, en dehors des jours de cours, un amphithéâtre commun à DEBRAY et FRIEDEL avec du matériel prêté par RIGAUT, le préparateur de TROOST⁸. Il met au point dans ce contexte une électrolyse pour préparer le fluor en 1886. Il est ensuite accueilli au laboratoire de l'ESPP* du professeur RICHE jusqu'à sa nomination dans cet établissement comme professeur de toxicologie en 1887⁹. À partir de 1892, il met au point un four électrique et lui donne de nombreuses applications. Aidé de son bras droit Paul LEBEAU (1868–1959), ancien élève de l'École municipale de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris (EMPCI)*, qui a été son préparateur à l'ESPP* de 1890 à 1900¹⁰, il structure un laboratoire de chimie minérale très actif à compter de 1900 lorsqu'il remplace TROOST sur la première chaire de chimie inorganique de la Sorbonne¹¹. Son décès prématuré en 1907, suite à une crise d'appendicite, mettra brutalement fin à cette activité florissante couronnée par un prix NOBEL en 1906 pour le four électrique et l'électrolyse du fluor¹².

Dans le domaine des hautes températures, cette chimie minérale rappelle le laboratoire de l'ENS par sa proximité avec la métallurgie. Autre élément illustrant l'enjeu des températures élevées à cette époque, on retrouve LEBEAU et plusieurs de ses collaborateurs dans la création du « Comité des hautes températures » en 1921 destiné à soutenir des recherches appliquées

2. Sur MOISSAN, voir la notice très complète de Paul LEBEAU, son proche collaborateur [LEBEAU 1908]. Une leçon inaugurale écrite par Henry LE CHATELIER est plus particulièrement consacrée à la préparation du fluor au milieu des années 1880 [LE CHATELIER 1907]. Voir aussi les notices historiques : [VIEL 2008], [FLAHAUT 1998] et [CHAIGNEAU 1985].

3. VIEL 2008, p. 381.

4. LEBEAU 1908, p. 2.

5. VIEL 2008, p. 381.

6. On en trouve une version dans les *Annales de chimie et de physique* [MOISSAN 1880].

7. Reconstituée entre 1884 et 1901 et confiée à l'architecte Henri-Paul NÉNOT (1853–1934). Voir : [NÉNOT 1903] et [NÉNOT 1895].

8. H. LE CHATELIER rapporte cette situation dans son discours inaugural [LE CHATELIER 1907, p. 677].

9. LEBEAU 1908, p. 8-9.

10. Sur LEBEAU, voir la notice nécrologique [CHAMPETIER 1961] et la notice biographique [FLAHAUT 2008].

11. Il a été nommé auparavant directeur du Laboratoire de chimie pratique et industrielle, institut annexe de la Faculté des sciences de Paris, en remplacement de FRIEDEL en 1899. En novembre 1899, il est nommé professeur de chimie minérale à l'ESPP*. Il démissionne de cette chaire en 1900 [LE MEUR 2010, p. 24].

12. VIEL 2008, p. 382.

dans ce domaine et soutenu par la fondation du baron Edmond de ROTSCCHILD pour le développement de la recherche scientifique¹³. La voie sèche et les hautes températures sont une composante majeure de la réussite du laboratoire de MOISSAN dans laquelle les techniques de dissociation sont utilisées. Cet exemple montre finalement comment la chimie minérale de haute température s'est développée dans d'autres types de collectifs que le collectif minéro-métallurgique identifié autour de SAINTE-CLAIRE DEVILLE au milieu du XIX^e siècle. Le four électrique joue ici un rôle majeur dans ce développement.

Marcel GUICHARD n'a pas été beaucoup étudié. Il est pourtant l'auteur de travaux sur la fabrication industrielle de l'ammoniac pendant la première guerre mondiale¹⁴ et contribue à la mise au point des premiers modèles de **thermobalances*** dans la première moitié du XX^e siècle, en particulier à partir de 1923¹⁵. C'est un acteur important de l'enseignement et de la recherche en chimie à la Faculté des sciences de Paris. On le trouve dans l'équipe pédagogique du Laboratoire de chimie pratique et industrielle de la faculté des sciences de Paris dirigé par MOISSAN au début du XX^e siècle et il prend la chaire d'analyse et mesures chimiques de la Sorbonne en 1938¹⁶. Cette entrée dans le milieu universitaire parisien se fait par une thèse de chimie réalisée au laboratoire de MOISSAN portant sur les oxydes, les sulfures et les iodures de molybdène et présentée en 1900¹⁷. RIGAUT est également lié à MOISSAN. Ancien préparateur de TROOST pour son laboratoire de la Sorbonne¹⁸, il devient son préparateur lorsque celui-ci prend la première chaire de chimie inorganique de la Sorbonne en 1900 en remplacement de TROOST. Comme il signe une publication avec LANG, il est probable que ce dernier ait été un membre du laboratoire de la Sorbonne. Cependant, je n'ai trouvé aucune source à son sujet. Maurice FRANÇOIS est également difficile à situer. Cependant une publication d'histoire de la pharmacie montre qu'il est chef des travaux pratiques à la Faculté de pharmacie de Paris dans les années 1910 et responsable du laboratoire de contrôle des médicaments¹⁹. Il y a donc de fortes chances qu'il soit à l'**ESPP*** au moment de la publication de son étude consacrée à la dissociation, ce qui indiquerait un lien avec MOISSAN également, ce dernier y occupant une chaire de toxicologie avant son affectation à la Sorbonne. La récurrence de l'utilisation de techniques de dissociation dans ce groupe est un indicateur de la circulation de cette pratique de laboratoire dans le domaine de la chimie minérale à la fin du XIX^e siècle.

Les collaborateurs de Robert DE FORCRAND à Montpellier Un autre groupe se détache autour de Robert DE FORCRAND, professeur à Montpellier qui a bifurqué vers la chimie après avoir commencé des études de droit à Lyon. Après sa licence ès sciences physiques il devient préparateur du professeur LOIR à partir de 1878 à la Faculté des sciences de Lyon. Il présente en 1882 une thèse consacrée à des composés particuliers, les « hydrates sulfhydrés », combinaisons cristallisées obtenues par passage d'hydrogène sulfuré dans des liquides organiques, en présence d'eau, constatées par BERTHELOT et étudiées par LOIR en 1852. C'est une

13. Voir l'analyse de la création de ce comité dans [TEISSIER 2007, p. 98-100].

14. LE MEUR 2010, p. 74, 88.

15. [ibid., p. 113]. Le sujet des thermobalances a d'abord été abordé par Georges URBAIN (1872–1938), avec qui GUICHARD travaillera en 1912 pour déterminer la vitesse d'efflorescence de sels hydratés [URBAIN 1912].

16. LE MEUR 2010, p. 21.

17. On en trouve une version dans les *Annales de chimie et de physique* [GUICHARD 1901].

18. TROOST prend la deuxième chaire de chimie inorganique de la Sorbonne en 1874 puis remplace DEVILLE sur la première chaire de chimie inorganique en 1881, à sa mort. J'ai reconstitué un historique de ces chaires dans [LE MEUR 2010, annexes].

19. FROGERAIS 2013, p. 17.

version de cette thèse qui est répertoriée dans le tableau F.1²⁰. Il devient ensuite préparateur de BERTHELOT à partir de 1882 puis affecté à l'École de médecine de Caen. Il est ensuite nommé en 1887 à Montpellier d'abord comme chargé de cours puis comme professeur de chimie²¹. Dans sa thèse, il présente des courbes de dissociation, utilise un montage d'ISAMBERT²² et un appareil de CAILLETET pour travailler sous pression²³. Cette pratique est reprise à Montpellier avec des collaborateurs comme Paul VILLARD (1860–1934)²⁴ en 1887 ou plus tard, en 1896, avec Sully THOMAS. C'est également le cas de l'abbé Jean BONNEFOI, qui étudie des combinaisons de sels haloïdes de lithium²⁵ avec l'ammoniac et des amines, proches de ceux d'ISAMBERT et JOANNIS²⁶. Le rapport pour le prix LA CAZE de 1920, attribué à DE FORCRAND, mentionne en outre l'encadrement de la thèse de BAUD²⁷. Il s'agit très probablement de E. BAUD, pour lequel j'ai trouvé une publication concernant une étude de dissociation en voie sèche, à basse température, sur un chlorure d'aluminium ammoniacal. Nous avons donc ici l'exemple d'un groupe rassemblé autour de thèmes de chimie minérale, partageant une technique de caractérisation commune et l'utilisant cette fois également pour faire le lien avec des questions thermochimiques, par l'équation de CLAPEYRON. Cet aspect ressort dans le tableau G.1 de l'annexe suivante. DE FORCRAND a été formé à la thermochimie lors de son passage chez BERTHELOT²⁸.

Albert COLSON, un professeur de chimie à l'École Polytechnique peu connu, ayant démarré en chimie industrielle Un autre chimiste, Albert COLSON, ressort du tableau F.2. Recruté en 1877 par la firme Saint-Gobain pour diriger le laboratoire de Paris installé en 1875 par Edmond FRÉMY à la faveur du déménagement d'un laboratoire d'essais situé à Chauny²⁹, il est chargé, entre autres, de travailler sur l'amélioration du procédé WELDON lié à l'industrie du chlore, à partir de 1877³⁰. Mais COLSON n'a pas ensuite une carrière prestigieuse en dépit de sa nomination à l'école Polytechnique. Il quitte la laboratoire de Saint-Gobain au bout de trois ans, parce qu'« on n'applique guère ses idées » selon l'historien J.P. DAVIET, et devient répétiteur à Polytechnique où il travaille probablement avec Édouard GRIMAUX en chimie organique³¹. Il conduit notamment des études de thermochimie sur des molécules basiques organiques comme

20. DE FORCRAND 1883.

21. Sur DE FORCRAND, voir [DELEPINE 1933] et [GODCHOT 1934]. À Montpellier il inaugurera un laboratoire de chimie construit dans les locaux de l'École de pharmacie.

22. DE FORCRAND 1883, p. 42.

23. Sur cette machine : (voir la page 265). Sur l'étude de DE FORCRAND : [ibid., p. 7-9].

24. Les travaux de ce chimiste sont évoqués dans : [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 387].

25. Sel d'un halogène avec le lithium.

26. MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 388.

27. LE CHATELIER 1920.

28. MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 271.

29. [DAVIET 1991, p. 59]. COLSON est également présenté comme collaborateur de FRÉMY de 1877 à 1881 dans [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 390], puis de SCHÜTZENBERGER.

30. Depuis le début du siècle le chlore est produit par réaction de l'acide chlorhydrique, sous-produit de la préparation du sulfate de sodium, sur le bioxyde de manganèse ce qui donne un autre sous-produit, le chlorure de manganèse. le chlore et ensuite fixé sur de la chaux vive pour donner du chlorure de calcium. Des recherches portent dans la deuxième moitié du siècle sur la régénération du chlorure de manganèse en bioxyde de manganèse. Par exemple, le procédé de Walter WELDON, datant de 1869 consiste à recycler le chlorure de manganèse en le faisant réagir sur de la chaux [C.-A. LAMY 1872, p. 436-438]. De très nombreux détails sur ce procédé figurent dans un autre article de LAMY de 1877 paru dans le *Bulletin de la SEIN* [C.-A. LAMY 1877].

31. [DAVIET 1991, p. 59], [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 390].

la pyridine, la pipéridine et la nicotine³². Il est ensuite nommé professeur de chimie à l'École Polytechnique aux environs de 1900³³.

Antoine Nicolas GUNTZ (1859–1935) Ancien élève de l'ENS (1882), préparateur de BERTHELOT au Collège de France à partir de 1882, il soutient sa thèse, *Recherches thermiques sur les combinaisons du fluor avec les métaux*, en 1884. Il est ensuite chargé d'un cours complémentaire à la Faculté des sciences de Nancy, devient professeur adjoint puis professeur en 1894 et 1898 sur une chaire de chimie minérale à Nancy³⁴.

32. *Ibid.*, p. 392.

33. CHARPENTIER-MORIZE et NEKOVAL-CHIKHAOUI 1994, p. 365-366.

34. Voir : [FOURNIER 2016] et [M. GUNTZ 2007].



Travaux français en voie sèche sur les équilibres d'un point de vue thermodynamique entre 1883 et 1903

Cette annexe indique les principaux travaux de voie sèche destinés à appliquer des théories thermodynamiques entre 1883 et 1903. Le premier tableau récapitule quelques travaux utilisant la relation de CLAPEYRON qui finira par être utilisée à la fin du XIX^e siècle et au début du XX^e siècle sous la forme d'une relation dérivée, la [règle de TROUTON-LE CHATELIER](#) *. Le second tableau répertorie des travaux dans lesquels de premières théories de thermodynamique chimique sont testées expérimentalement. Dans ces deux cas, les techniques mises au point entre 1850 et 1884 sont réinvesties. Comme dans l'annexe précédente, des rappels biographiques sur quelques chimistes de cette période sont donnés après les tableaux, la thèse d'Henri HÉLIER de 1896 au laboratoire d'Armand GAUTIER ¹ ayant déjà été évoquée en page 344.

1. [HÉLIER 1896] et extraits dans [HÉLIER 1897a] et [HÉLIER 1897b].

Référence	Titre de la publication	Lieu	Type d'appareil fermé
LE CHATELIER 1884a	Sur la dissociation de l'hydrate de chlore	EMP*	Manométrique
COLSON 1897b	Décomposition des sulfates métalliques par l'acide chlorhydrique	Polytechnique	Manométrique-bis
BAUD 1901	Dissociation et étude thermique du composé $Al_2Cl_6, 18AzH_3$	Faculté des sciences de Montpellier	Manométrique
BONNEFOI 1901	Combinaisons des sels haloïdes du lithium avec l'ammoniac et les amines	Faculté des sciences de Montpellier	Manométrique
DE FORCRAND 1901	Chaleur de formation de l'hydrate de chlore	Faculté des sciences de Montpellier	Utilisation de mesures

Tableau G.1 – Travaux utilisant les courbes de dissociation pour déterminer des chaleurs de réaction en voie sèche par la relation de CLAUSIUS/CLAPEYRON (1878-1901)

Référence	Titre de la publication	Lieu	Type d'appareil
LE CHATELIER 1884a	Sur la dissociation de l'hydrate de chlore	EMP*	Manométrie
LE CHATELIER 1885a	Application des lois numériques des équilibres chimiques à la dissociation de l'hydrate de chlorure	EMP	Utilisation de données expérimentales
LE CHATELIER 1889	Sur l'équilibre de partage de l'hydrogène entre le chlore et l'oxygène	EMP	Utilisation de données de HAUTEFEUILLE et MARGOTTET ^a
LEMOINE 1891a	Dissociation du bromhydrate d'amylène sous de faibles pressions	École Polytechnique	Mesures de densités pour établir expérimentalement l'influence de la pression sur l'état de dissociation ^b
HÉLIER 1896 ^c	Recherches sur les combinaisons gazeuses (thèse)	Faculté de médecine de Paris	Montage ouvert
PÉLABON 1898	Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique (thèse)	Faculté des sciences de Lille	Vases clos
PÉLABON 1900a ^d	Action de l'hydrogène sur le séléniure de mercure et réaction inverse	Faculté des sciences de Lille	Vases clos
PÉLABON 1901	Action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure	Faculté des sciences de Lille	Vases clos
JOUNIAUX 1901	Action des hydracides halogénés sur l'argent et réactions inverses (thèse)	Faculté des sciences de Lille	Vases clos
BOUDOUARD 1901	Recherches sur les équilibres chimiques (thèse)	Collège de France-Laboratoire de SCHÜTZENBERGER puis LE CHATELIER	Vases clos
PÉLABON 1902	Action de l'hydrogène sur les sulfures et séléniures	Faculté des sciences de Lille	Vases clos

a. HAUTEFEUILLE et MARGOTTET 1889.

b. Dans le prolongement des mesures de WURTZ de 1865 [WURTZ 1865].

c. Voir aussi : [A. GAUTIER et HÉLIER 1896], [A. GAUTIER et HÉLIER 1897b] et [HÉLIER 1897b].

d. En complément : [PÉLABON 1900b].

Tableau G.2 – Travaux destinés à tester des relations de thermodynamique chimique sur les équilibres en voie sèche (1883-1903)

Quelques éléments de biographie sur BOUDOUARD, PELABON et JOUNIAUX

Octave BOUDOUARD (1872–1923) Ancien élève de l'EMPCI*, il est recruté en 1897 comme préparateur de SCHÜTZENBERGER au collège de France². Mais ce dernier décède juste après si bien que BOUDOUARD passe au service de son successeur, Henry LE CHATELIER. Sous sa responsabilité, BOUDOUARD s'engage dans des travaux de thèse sur deux équilibres à haute température³. Le premier, resté connu sous le nom « d'équilibre de BOUDOUARD », concerne la réaction du carbone sur le dioxyde de carbone donnant du monoxyde de carbone. Le deuxième correspond à la réaction de l'hydrogène sur le dioxyde de carbone. Cette thèse est un exemple du type d'étude à laquelle les travaux issus de l'approche de la dissociation conduisent en cette fin de siècle, et qui seront considérés par la suite comme des modèles d'étude thermodynamique des équilibres. Le sujet conserve un lien avec la métallurgie exposé dès l'introduction. L'importance de « l'oxyde de carbone » dans les opérations industrielles qui, parallèlement, « a toujours attiré l'attention des chimistes » est soulignée⁴.

Henri PELABON et Alcide JOUNIAUX à la Faculté des sciences de Lille Ces deux chimistes de la Faculté des sciences de Lille réalisent chacun une thèse supervisée en partie par Pierre DUHEM, depuis Bordeaux⁵. Celle d'Henri PÉLABON est soutenue en 1898 et celle d'Alcide JOUNIAUX en 1901, toutes deux au laboratoire de chimie générale d'Edmond WILLM de la Faculté des sciences de Lille⁶. Dans ces thèses, les montages ressemblent beaucoup à ceux développés à l'ENS. PÉLABON est chef de travaux chimiques lorsqu'il présente sa thèse s'appuyant sur l'étude de DITTE de 1872 sur l'acide sélénydrique (voir la page 285), avec un résumé complet de ceux-ci. L'influence de DUHEM, également président du jury de thèse et remercié⁷, transparaît dans le traitement théorique. En 1901, Alcide JOUNIAUX est préparateur de chimie générale et pharmacien de première classe. Sa thèse, *Action des hydracides halogénés sur l'argent et réactions inverses* est conçue sur le même modèle que celle de PÉLABON. Les remerciements s'adressent à WILLM, PÉLABON, devenu maître de conférences, ainsi que DAMIEN, qui a prêté des « appareils » de l'Institut de physique puis DUHEM⁸.

2. SCHÜTZENBERGER a remplacé BALARD en 1876 au collège de France. Il est également directeur de l'EMPCI*. Quand BOUDOUARD sort de l'école en 1892, il propose de l'employer comme préparateur dans cet établissement mais BOUDOUARD doit effectuer son service militaire. Finalement libéré de ses obligations en 1893 après avoir obtenu une licence ès sciences physiques, il est finalement recruté en 1894 comme préparateur de physique et de chimie à l'École nationale des Beaux-Arts, jusqu'en 1906 [FAUQUE 1994].

3. BOUDOUARD sera ensuite nommé professeur de chimie appliquée aux industries de chaux, ciments, verrerie et céramique au CNAM* en 1814 après avoir été chef des travaux à l'EMPCI* en 1910 [ibid.].

4. [BOUDOUARD 1901, p. 1-9]. Sa décomposition « au rouge » en carbone et oxyde carbonique est alors rappelée par les travaux de SAINTE-CLAIRE DEVILLE, puis de ceux de métallurgistes comme CARON ou L. BELL. Sur le lien entre CARON et DEVILLE, voir la page 56. Sur BELL, page 66. Les travaux de BELL en particulier sont en relation avec les réactions des hauts-fourneaux. Les travaux de GRUNER puis MOISSAN (voir la page 438) sont également rapportés.

5. Il occupe à Bordeaux une chaire à partir de 1894, intitulée *physique théorique* en 1895 [BROUZENG 1987, p. 163]. Il faut rappeler qu'il est passé auparavant à la Faculté des sciences de Lille.

6. [PÉLABON 1898] et [JOUNIAUX 1901].

7. PÉLABON 1898, p. 5, 15-16.

8. JOUNIAUX 1901, p. 12.



Bibliographie

Liste des abréviations utilisées pour les revues

- *Ann. chim. phys.* : *Annales de chimie et de physique*
- *Bull. Soc. chim. de Paris* : *Bulletin de la Société chimique de Paris*
- *Bull. Soc. encouragement pour l'industrie nationale* : *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*
- *Bull. Soc. industrie minérale* : *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*
- *C.R. Ac. Sci.* : *Comptes rendus de l'Académie des sciences*

H.1 Sources primaires

H.1.1 Archives papier ou numérisées

Archives de la SEITA Seine Saint-Denis (2011), *Archives de la Société d'exploitation industrielle des Tabacs et Allumettes (SEITA), Manufacture des tabacs et allumettes de la Seine Saint-Denis*, Répertoire numérique détaillé établi par Marie-Liesse Boquien et Guy Mesplou (dir. Guillaume Nahon), Archives départementales de la Seine Saint-Denis, URL : https://archives.seine-saint-denis.fr/IMG/pdf/ir_seita_sans_image.pdf.

Base de données Léonore-Dossiers de légion d'honneur (p. d.), Archives nationale, URL : <http://www2.culture.gouv.fr/documentation/leonore/recherche.htm>.

Besançon, histoire d'eau, des sources d'Arcier à la Bisontine (2009), Exposition en ligne conçue par Anne Reniaux (participation Camille Abbiateci, Nathalie Figard, Éric Thiou, Michel Hitter; dir. Henry Ferreira-Lopez), Archives municipales de Besançon, URL : <http://www.besancon.fr/bm/visites/histoired'eau/>.

Bibliothèque numérique, patrimoine des Ponts (p. d.), École nationale des ponts et chaussées, URL : <http://patrimoine.enpc.fr/news>.

Carnet laboratoire Sabatier, Collège de France, 1878. Toulouse. 1884 (p. d.), *Carnet de laboratoire de Paul Sabatier. Laboratoire Marcelin Berthelot. Collège de France. Paris. 1878. Faculté des sciences. Toulouse. 1884.* cote Ms PS 4, consultable en ligne, Bibliothèque universitaire Paul Sabatier (SCD Toulouse 3), URL : <http://tolosana.univ-toulouse.fr/fr/notice/166494747>.

Carnet n°2 Sabatier, Collège de France, 1878-1879 (p. d.), *Carnet n°2 de Paul Sabatier, préparateur au Collège de France, 25 rue Monge. Transcriptions des recherches et expériences faites (1878-1879)*, Cote 1Z225/2 en ligne, Archives de Toulouse, URL : http://basededonnees.archives.toulouse.fr/4DCGI/Web_GT_Call_Selection/9431_3/ILUMP10710.

Célébrations nationales 2005, sciences et techniques (2009), Réalisé par Jeanne Pfeiffer, directeur de recherche, Centre Koyré, Direction des Archives de France, délégation aux célébrations nationales, URL : <http://www2.culture.gouv.fr/culture/actualites/celebrations2005/varignon.htm>.

Désiré Gernez (1834-1910) - Fonds d'archives (p. d.), Biographies, Archives-CERIS-Institut Pasteur, URL : <https://webext.pasteur.fr/archives/f-bio.html>.

Ferdinand Fouqué-28J (2012), Inventaire établi par Constance Barny avec la collaboration de Florence Greffe, Académie des sciences, Inventaire, URL : http://www.academie-sciences.fr/archivage_site/activite/archive/dossiers/fonds_pdf/Fonds_Fouque.pdf.

Fonds Sainte-Claire Deville (p. d.), École normale supérieure, Bibliothèque des Lettres et Sciences Humaines et Sociales.

Les Menier et la chocolaterie de Noisiel (p. d.), Dossier historique établi par Émilie Gesset (participation de Chrystelle Champion, Cécile Fabris et Cécile Garaud), Archives départementales de Seine et Marne, URL : http://archives.seine-et-marne.fr/library/famille_menier_dossier_20171017-pdf.

Les notes de Berthelot à Noisiel, cahier de 1860 à 1864 (p. d.), *Les notes de Marcelin Berthelot sur ses Travaux et ses Recherches à Noisiel de 1860 à 1864-Fac-similé du cahier de laboratoire de Marcelin Berthelot*, Reboul et Fils imprimeurs.

Les professeurs des facultés des lettres et des sciences en France au XIX^e siècle (1808-1880) (p. d.), Base en ligne constituée partiellement à partir de dossiers d'archives (en particulier les dossiers individuels de retraite, série F/17 des Archives nationales) par Françoise Huguet et Boris Noguès, Site du Laboratoire de recherches historiques Rhône-Alpes (LARHRA), URL : <http://facultes19.ish-lyon.cnrs.fr/index.php>.

Manuscrits de Marcelin Berthelot (p. d.), Bibliothèque de l'Institut de France.

Une lettre inédite de Victor Duruy à Edmond About (p. d.), Lettre issue d'archives familiales (publiée en 1966) écrite par Victor Duruy au journaliste Edmond About deux semaines après le décret de création de l'EPHE, Publié dans : Fleury Michel. *Une lettre inédite de Victor Duruy à Edmond About (1868)*. In : École pratique des hautes études. 4^e section, Sciences historiques et philologiques. Annuaire 1966-1967. 1966. pp. 43-48, URL : https://www.persee.fr/doc/ephe_0000-0001_1966_num_1_1_4998.

H.1.2 Catalogues de fabricants d'instruments scientifiques

ALVERGNIAT FRÈRES (1887), *Catalogue général première partie : microbiologie, instruments et verrerie de laboratoire, catalogue illustré de 336 gravures*, Paris, (s.n.)

Catalogue des appareils pour l'enseignement de la physique construits par E. Leybold's Nachfolger (1900-1905), Cologne, Imprimerie Paul Gehly.

FONTAINE, G. (1891), *Catalogue des appareils et ustensiles de laboratoires illustrés en 1212 figures*, Paris, P. Mouillot.

ROUSSEAU (1888), *Catalogue général illustré des instruments de chimie et de laboratoire, 1400 figures : produits chimiques, scientifiques et industriels, instruments de physique, verrerie, porcelaine, terre, ustensiles de laboratoire*, Compiègne, Henri Lefèvre.

H.1.3 Publications et autres articles (rapports pour des prix ; leçons ; conférences ; notices nécrologiques ; réflexions sur l'enseignement ; rapports d'expositions universelles)

« A. Joly » (1897), *Revue générale des sciences pures et appliquées*, 30 décembre.

AGUILLON, Louis (1889), « L'École des Mines de Paris - Notice historique », *Annales des Mines*, s. 8, vol.15, p. 433-686.

ARRHENIUS, Svante August (1889), « Uber die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Inversion von Rohrzucker durch Säuren », *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 4, p. 226-248.

BABINET, Jacques (1828), « Sur un moyen de mesurer plusieurs actions chimiques », *Ann. chim. phys.*, t. 37, p. 183-185.

BAUD, Emile (1901), « Dissociation et étude thermique du composé $Al_2Cl_6, 18AzH_3$ », *C.R. Ac. Sci.*, t. 132, p. 690-692.

BECQUEREL, Edmond (1863), « Recherches sur la détermination des hautes températures et l'irradiation des corps incandescents », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 68, p. 19-143.

BERTHELOT, Marcelin (1851), « Action de la chaleur sur l'alcool et sur l'acide acétique », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 33, p. 295-302.

— (1853a), « Action de la chaleur sur l'essence de thérébenthine », *Ann. chim. phys.*, t. 39, p. 5-22.

— (1853b), « Sur les précautions à prendre pour chauffer les corps en vases clos », *Journal de pharmacie et de chimie*, (3), t. 23, mai, p. 351-361.

— (1858), « Sur la synthèse des carbures d'hydrogène », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 53, p. 69-208.

— (1862a), « Essai d'une théorie sur la formation des éthers », *Ann. chim. phys.*, t. 66, p. 110-128.

— (1862b), « Réponse de M. Berthelot à M. Morren sur la synthèse de l'acétylène », *Cosmos*, t. 21, p. 103.

— (1863), « Recherches sur l'acétylène », *Ann. chim. phys.*, s.3, t. 67, p. 52-77.

— (1864a), « Sur l'acide formique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 817-819.

— (1864b), « Sur la décomposition de l'acide formique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 861-865.

— (1864c), « Sur la décomposition de l'acide formique (deuxième mémoire) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 901-904.

— (1864d), « Sur la synthèse de l'acide formique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 616-618.

- BERTHELOT, Marcelin (1866a), « Action de l'hydrogène libre sur les carbures d'hydrogène », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 9, p. 431-445.
- (1866b), « Action de la chaleur sur quelques carbures d'hydrogène », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 9, p. 445-469.
- (1866c), « Théorie des corps pyrogénés », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 10, p. 469-480.
- (1867a), « Des carbures pyrogénés. Action réciproque des carbures d'hydrogène. Synthèse du styrolène, de la naphthaline, de l'anthracène », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 12, p. 5-52.
- (1867b), « Des carbures pyrogénés. Les polymères de l'acétylène. Synthèse de la benzine », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 12, p. 52-63.
- (1867c), « Des carbures pyrogénés. Sur différents carbures contenus dans le goudron de houille », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 12, p. 195-243.
- (1867d), « Des carbures pyrogénés. Sur la synthèse pyrogénée du toluène et sur la formation des divers principes contenus dans le goudron de houille », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 12, p. 81-94.
- (1868), « Sur divers appareils de chimie », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 13, p. 135-144.
- (1869a), « Carbures pyrogénés », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 16, p. 143-187.
- (1869b), « Nouvelles recherches de thermochimie », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 18, p. 5-201.
- (1873), « Mesure de la force chimique contenue dans la lumière du soleil », *J. phys. theor. appl.*, (2), 1, p. 402-403.
- (1877), « Recherches thermiques sur le chloral et sur son hydrate », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 12, p. 536-550.
- (1879b), « Observations sur la réponse de M. Wurtz relative à l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 391-393.
- (1879c), « Remarques sur la note de M. Wurtz relative à l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 271-273.
- (1879d), « Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral gazeux. Réponses. », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 1099-1102.
- (1880a), « Nouvelles remarques sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral gazeux », *C.R. Ac. Sci.*, t. 90, p. 491-492.
- (1880b), « Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 90, p. 112-118.
- (1905), « Notice historique sur la vie et les travaux de M. Daubrée, lue dans la séance publique du 19 décembre 1904 », *Mémoires de l'Académie des sciences de l'Institut de France*, t. 48.
- BERTHELOT, Marcelin et Léon PÉAN DE SAINT-GILLES (1862a), « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers (première partie) », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 65, p. 385-422.
- (1862b), « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers (seconde partie) », *Ann. chim. phys.*, p. 5-110.
- (1863), « Recherches sur les affinités. De la formation et de la décomposition des éthers (troisième et quatrième parties) », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 68, p. 225-359.
- BERTRAND, Gabriel, Charles CAMICHEL et Gaston DUPOUY (1954), « Cérémonies du centenaire de la naissance de Paul Sabatier », *Académie des sciences*, 4 et 5 nov 1954.
- BERTRAND, J. (1863), « Éloge de M. de Sénarmont », *Académie des sciences*, lu le 16 avril.

- BODENSTEIN, Max (1899), « Gasreaktionen in der chemischen Kinetik. II. », *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 29, p. 295-314.
- BONNEFOI, Jean (1901), « Combinaisons des sels haloïdes du lithium avec l'ammoniac et les amines », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 23, p. 317-378.
- BOUCHARDAT, Gustave (1875), « Sur la synthèse d'un terpilène ou carbure camphénique », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 24, p. 111-114.
- BOUSSINGAULT, Jean-Baptiste et al. (1872), « Rapport sur un mémoire de M. Grüner relatif à l'action de l'oxyde de carbone sur le fer et ses oxydes », t. 74, p. 226-232.
- BOUTIGNY, Pierre Hippolyte (1843), « Sur les phénomènes que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 9, p. 350-370.
- (1844), « Sur les phénomènes que présentent les corps projetés sur des surfaces chaudes (suite) », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 11, p. 16-39.
- BRANDÉIS, Lucien (1900), « Coup d'œil sur l'industrie des allumettes chimiques », in : *Musée rétrospectif de la classe 91 : manufactures de tabac et d'allumettes chimiques (matériel, procédés et produits) à l'exposition universelle internationale de 1900, à Paris : rapport du comité d'installation*, Saint-Cloud, Belin frères, p. 149-174.
- BUNSEN, Robert-Wilhelm (1853), « Recherches sur l'affinité chimique », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 38 (traduit par Wurtz), p. 344-362.
- (1867), « Ueber die Temperatur der Flammen des Kohlenoxyds und Wasserstoffs », *Annalen der Physik und Chemie*, t. 131, p. 161-179.
- (1868), « Sur la température des flammes de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 14, p. 446-452.
- CAHOURS, Auguste (1845a), « Recherches sur la densité de vapeur du perchlorure de phosphore », *C.R. Ac. Sci.*, t. 21, p. 625-629.
- (1845b), « Recherches sur les densités de vapeur des corps composés », *C.R. Ac. Sci.*, t. 20, p. 51-54.
- (1846), « Action du perchlorure de phosphore sur les substances organiques », *Journal de pharmacie et de chimie*, s. 3, t. 10, p. 228-229.
- (1847), « Recherches sur la constitution du perchlorure de phosphore et de ses dérivés », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 20, p. 369-378.
- CAILLETET, Louis-Paul (1864), « Note sur la perméabilité du fer pour les gaz à haute température », *C.R. Ac. Sci.*, t. 58, p. 327-328.
- (1866), « De la dissociation des gaz dans les foyers métallurgiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 62, p. 891-895.
- (1869), « De l'influence de la pression sur les phénomènes chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 68, p. 395-398.
- (1888), « Appareil pour des expériences à haute température, au sein d'un gaz sous pression élevée », *C.R. Ac. Sci.*, t. 106, p. 333-334.
- CARNOT, Adolphe (1882), « Les laboratoires de l'École nationale des Mines », in : *Encyclopédie chimique-Tome I^{er} - Introduction*, dir. Edmond FRÉMY, Paris, Ch. Dunod, p. 788-796, 2^{ème} fascicule.
- (1889), « Notice sur l'enseignement de L'École nationale supérieure des Mines », *Annales des Mines*, s. 8, vol. 15, p. 70-362.
- (1895), « Biographie de Jacques-Joseph Ebelmen », in : *École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)*, 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils, 357-365, tome I.

- CHAMPETIER, Georges (1961), *Académie des sciences*, Séance du 18 septembre 1961, p. 509-532.
- CHAUDRON, Georges et René DUBRISAY (1937), « Henry Le Chatelier et l'Industrie Chimique », *Revue de métallurgie*, janvier, 34, p. 55-63.
- CHEVALIER, Michel, dir. (1862), *Exposition universelle de Londres de 1862-Rapports des membres de la section française du jury international sur l'ensemble de l'exposition*, 7 t., Paris, Imprimerie et librairie centrales des chemins de fer de Napoléon Chaix et Cie.
- CHEVENARD, Pierre (1957), « Inauguration du monument élevé à la mémoire de Louis-Paul Cailletet aux forges de Chenecières, Côtes d'or », *Ac. Des sciences-Notices et discours*, IV, 7, 7 juillet.
- COLSON, Albert (1896), « Action du gaz chlorhydrique sur les sulfates alcalins », *C.R. Ac. Sci.*, t. 123, p. 1285-1288.
- (1897a), « Action des bases libres sur les sels », *C.R. Ac. Sci.*, t. 124, p. 502-504.
- (1897b), « Décomposition des sulfates métalliques par l'acide chlorhydrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 124, p. 81-84.
- (1898), « Déplacement des métaux par l'hydrogène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 127, p. 961-963.
- (1899a), « Déplacement du mercure par l'hydrogène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 128, p. 1104-1106.
- (1899b), « Déplacement réciproque des métaux », *C.R. Ac. Sci.*, t. 129, p. 825-827.
- (1922), « Nécrologie-Le chimiste Georges Lemoine », *Revue scientifique-Revue rose*, p. 781.
- COSTE (1866), « Éloge historique de Du Trochet », *Académie des sciences*, 5 mars.
- D'OCAGNE (1901), « Notice sur Eugène Vicaire », *Annales des Mines*, s. 9, t. 20.
- DANIELL, JF (1833), « On a new oxy-hydrogen jet », *Phil Mag*, vol 2, n °7, Jan, p. 57-60.
- DAUBRÉE, Gabriel (1869), « Notice sur P. Berthier, membre de l'Institut, inspecteur général des mines », *Annales des Mines*, s. 6, XV.
- DE FORCRAND, Robert (1883), « Recherches sur les hydrates sulfhydrés », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 28, p. 5-67.
- (1901), « Chaleur de formation de l'hydrate de chlore », *C.R. Ac. Sci.*, t. 133, p. 1304-1306.
- DE LAPPARENT, Albert (1895a), « Biographie de Joseph Durocher », in : *École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)*, 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils, p. 392-395.
- (1895b), « Henri Hureau De Sénarmont (1808-1862) », in : *École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)*, 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils, 320-325, tome I.
- DE NERVILLE, G. et al. (1883), « Discours prononcés aux funérailles de M. L. Gruner, inspecteur général des Mines en retraite », *Annales des Mines*, s. 8, t. 3, p. 234.
- DEBRAY, Henri (1857a), « De l'action exercée par le mélange d'un corps oxydant et d'un corps réducteur sur les métaux et leurs oxydes », *C.R. Ac. Sci.*, t. 45, p. 1018-1020.
- (1857b), « Des métaux du platine et de leur traitement par la voie sèche », *C.R. Ac. Sci.*, t. 44, p. 1101-1104.
- (1861a), « Sur la production de quelques oxydes cristallisés », *C.R. Ac. Sci.*, t. 52, p. 985-986.
- (1861b), « Sur la production des températures élevées et sur la fusion du platine », *Bull. Soc. chim. de Paris*, p. 59-83.
- (1867), « Recherches sur la dissociation », *C.R. Ac. Sci.*, t. 64, p. 603-606.
- (1868a), « Recherches sur la dissociation (suite) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 66, p. 194-197.
- (1868b), « Sur l'appareil de chauffage par le gaz de M. AD. Perrot », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, 67 °année, s. 2 t. 15, p. 141-148.

- (1873), « Sur la dissociation de l'oxyde rouge de mercure », *C.R. Ac. Sci.*, t. 77, p. 123-126.
- (1882), « L'œuvre de Henri Sainte-Claire Deville », *Revue scientifique de la France et de l'étranger*, s. 3, 2^e année, p. 1-8.
- DEBRAY, Henri et Jean JOANNIS (1884a), « Sur l'oxydation du cuivre », *C.R. Ac. Sci.*, t. 99, p. 688-692.
- (1884b), « Sur la décomposition de l'oxyde cuivre par la chaleur », *C.R. Ac. Sci.*, t. 99, p. 583-587.
- DEBRAY, Henri et Charles VIOLETTE (1878), « Mort de M. Lamy, membre du conseil de la Société d'encouragement », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, mai, p. 269-274.
- DELEPINE, Marcel (1933), « Notice nécrologique sur M. de Forcrand de Croiselet », *C.R. Ac. Sci.*, t. 196, 17, p. 1177-1179.
- (1955), « Marcelin Berthelot et l'industrie d'après des souvenirs personnels », *Revue d'histoire de la pharmacie*, n°144, p. 1-8.
- DELEUIL (1865), « Nouvelle machine pneumatique à piston libre », *Ann. chim. phys.*, s.4, t. 5, p. 174-177.
- DESBASSAYNS DE RICHEMONT (1840), « Description d'un nouveau procédé de soudure du plomb nommé autogène, et d'un chalumeau à air et à hydrogène dit aérhydrique destiné à cet usage », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, 39^{ème} année, n°427, p. 336-339.
- DITTE, Alfred (1872a), « Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées », *C.R. Ac. Sci.*, t. 74, p. 980-984.
- (1872b), « Recherches sur la volatilisation apparente du sélénium et du tellure et sur la dissociation de leurs combinaisons hydrogénées », *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, s. 2, t. 1, p. 293-321.
- (1874), « Recherches sur la décomposition de quelques sels par l'eau », *C.R. Ac. Sci.*, t.79, p. 1254-1257.
- (1877), « Action des hydracides sur les acides sélénieux et tellureux, étude des combinaisons qui en résultent », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 10, p. 82-100.
- (1895), « Henri Sainte-Claire Deville », *Revue scientifique*, s.4, t.4, p. 673-680.
- DUMAS, Jean-Baptiste (1841), « Rapport sur un mémoire de M. Deville intitulé : études sur l'essence de térébenthine », *C.R. Ac. Sci.*, t. 12, p. 394-396.
- (1852), « Proposition pour un prix de la SEIN concernant une chaux hydraulique destinée aux constructions sous-marines », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, 51^{ème} année, p. 864.
- (1870), « Éloge historique de Jules Pelouze », *Académie des sciences*, lu le 11 juillet, t. 38, p. 9-66.
- (1881), « Éloge historique de Henri-Victor Régnault », *Académie des sciences*, Séance publique annuelle du 14 mars.
- (1884 (ed. 2004)), « Éloges historiques de Charles et Henri Sainte-Claire Deville », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, 32-33, 1884 (reproduction de « séance publique annuelle du 5 mai 1884 à l'Institut de France »), p. 137-150.
- DUMAS, Jean-Baptiste et Jean-Servais STAS (1841), « Recherches sur le véritable poids atomique du carbone », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 1, p. 5-59.
- DUSART, Lucien (1855), « Note sur un nouveau mode de production du propylène », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 45, p. 339-341.
- École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)* (1895), 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils.

- ENGEL, Rodolphe et Albert MOITESSIER (1881a), « Réponse aux observations présentées par M. Debray, à propos de la dissociation du sulfhydrate d'ammoniac », *C.R. Ac. Sci.*, t. 93, p. 730-731.
- (1881b), « Sur la dissociation du carbamate d'ammonium », *C.R. Ac. Sci.*, t. 93, p. 595-597. *Faculté des sciences (1854-1900)* (1900), Poitiers, Société française d'imprimerie et de librairie.
- FARADAY, Michael (p. d.), *Histoire d'une chandelle*, 6^e éd., Paris, J. Hetzel.
- FOUQUÉ, Ferdinand (1876), « Notice biographique sur M. Charles Sainte-Claire Deville », *La revue scientifique de la France et de l'étranger*, s. 2, année 6, n°19, 4 novembre, p. 433-442.
- FRANÇOIS, Maurice (1899), « Sur la dissociation de l'iodure de mercurdiammonium », *C.R. Ac. Sci.*, t. 129, p. 296-299.
- FRIEDEL, Charles (1869), « Sur la théorie de l'éthérification par l'acide chlorhydrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 68, p. 1557-1561.
- (1870), *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 13, p. 2.
- (1875a), *Bull. Soc. chim. de Paris*, semestre 1, t. 23, p. 386.
- (1875b), « Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 26, p. 160-169.
- (1875c), « Sur une combinaison d'oxyde de méthyle et d'acide chlorhydrique (suite) », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 24, p. 241-250.
- (1885), « Notice sur la vie et l'œuvre de C.A. Wurtz », *Bull. Soc. chim. de Paris*, 43, p. I-LXXX.
- GAUTIER, Armand (1870), « Sur quelques expériences préliminaires à l'étude de la température de combinaisons chimiques », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 13, p. 1.
- GAUTIER, Armand et Henri HÉLIER (1896), « Sur quelques conditions qui règlent les combinaisons gazeuses-Union de l'oxygène à l'hydrogène aux basses températures », *C.R. Ac. Sci.*, t. 122, p. 566-573.
- (1897a), « Action de la lumière sur les mélanges de chlore et d'hydrogène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 124, p. 1267-1273.
- (1897b), « Action de la lumière sur les mélanges de gaz dont elle provoque la combinaison, en particulier, sur les mélanges de chlore et d'hydrogène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 124, p. 1128-1133.
- GAUTIER, F. (1873), « Extraits et analyse de : "Etude sur la chaleur au haut-fourneau et dans l'opération Bessemer" par Richard Ackerman (professeur de métallurgie à l'Ecole des Mines de Stockholm) », *Bull. Soc. industrie minérale*, s. 2, t. 2, p. 491-558.
- GAY-LUSSAC, Joseph-Louis (1839), « Considérations sur les forces chimiques », *Ann. chim. phys.*, t. 70, p. 407-434.
- GAY, Jules (1889), *Henri Sainte-Claire Deville, sa vie et ses travaux (1889)*, Paris, Gauthier-Villars et fils.
- GERNEZ, Désiré (1894), « Notice sur Henri Sainte-Claire Deville », *Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure*, s. 3, t. 11, p. 3-70.
- (1902), « Paul Hautefeuille (1836-1902) », *La Nature*, n°1543-20 décembre.
- GODCHOT, Marcel (1934), « Robert De Forcrand (1856-1933) », *Bull. Soc. chim. de France*, s. 5, t. 12, p. 1-30.
- GRIMAUX, Edouard (1895), « Jean-Charles Galissard de Marignac (1817-1894) », in : *École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)*, 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils, 365-374, tome II.

- GRIMAU, Edouard et Charles GERHARDT (1900), *Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance*, Paris, Masson et Cie.
- GROVE, William (1847), « Recherches sur certains phénomènes d'incandescence déterminés par l'électricité, et sur la décomposition de l'eau en ses éléments gazeux sous l'influence de la chaleur », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 21, p. 129-145.
- GUICHARD, Marcel (1901), « Recherches sur les oxydes, les sulfures et les iodures de molybdène », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 23, p. 498-574.
- GUNTZ, Antoine Nicolas (1899), « Sur le sous-oxyde d'argent », *C.R. Ac. Sci.*, t. 128, p. 996-998.
- (1902), « Sur un appareil de chauffage électrique », *Bull. Soc. chim. de Paris*, s. 3, t. 27, p. 153-160.
- GUYE, Charles-Eugène (1912), « Pierre Prevost et la notion d'équilibre mobile dans les sciences physico-chimiques », *Archives des sciences physiques et naturelles bibliothèque universelle de Genève*, t. 33, février, p. 169-482.
- HANRIOT, M. (1900), « Notice sur la vie et les travaux de Charles Friedel », *Bull. Soc. chim. de Paris*, s. 3, t. 23, p. I-LVI.
- HARDY, Charles (1923), « Georges Lemoine (1841-1922) », *Bulletin de la Société des sciences historiques et naturelles de l'Yonne*, p. 1-41.
- HAUTEFEUILLE, Paul (1867a), « Action de l'acide iodhydrique sur quelques chlorures et sulfures », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 7, p. 198-200.
- (1867b), « Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 7, p. 203-207.
- (1867c), « Action de la chaleur sur l'acide iodhydrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 64, p. 608-611.
- (1867d), « Note sur la préparation et les propriétés de l'iodure titanique », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 7, p. 201-203.
- (1867e), « Sur quelques réactions inverses », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 7, p. 200-201.
- (1867f), « Sur quelques réactions inverses », *C.R. Ac. Sci.*, t. 64, p. 704-706.
- (1885), « Henri Sainte-Claire Deville, minéralogiste », *La revue scientifique*, 25 avril, p. 513-524.
- HAUTEFEUILLE, Paul et MARGOTTET (1889), « Sur la synthèse simultanée de l'eau et de l'acide chlorhydrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 109, p. 641-643.
- HÉLIER, Henri (1897a), « Recherches sur les combinaisons gazeuses (extraits de thèse) », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 10, p. 521-556.
- « Henry Hennel » (1842), *The Gentleman's Magazine*, vol. 173, p. 213-214.
- HENRY, A. (1875), « Extraits et analyse de : "Les dynamites" par le Capitaine Fritsch », *Bull. Soc. industrie minérale*, s. 2, t. 4, p. 47-145.
- HORSTMANN, August (1869), « Dampfspannung und Verdampfungswärme des Salmiaks », *Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin*, 2, p. 137-140.
- (1873 (trad. anglaise 2009)), « The Theory of Dissociation », *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 170 (Traduit en anglais de l'article original « Theorie der Dissociation » dans *Bull. Hist. Chem.*, vol 34 n°2 Primary documents, 2009), p. 192-210.
- (1877), « Ueber ein Dissociationsproblem », *Justus Liebig Annalen der Chemie*, t. 187.
- HUGOT, Charles (1900), « Recherches sur l'action du sodammonium et du potassammonium sur quelques métalloïdes », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 21, p. 6-87.

- ISAMBERT, Ferdinand Nicolas (1878), « Dissociation de l'hydrate de chlore », *C.R. Ac. Sci.*, t. 86, p. 481-484.
- (1881a), « Etude de la vapeur de bisulfhydrate d'ammoniaque », *C.R. Ac. Sci.*, t. 92, p. 919-922.
- (1881b), « Sur les tensions de vapeur du carbamate d'ammoniac », *C.R. Ac. Sci.*, t. 93, p. 731-734.
- (1882), « Sur le bisulfhydrate et le cyanhydrate d'ammoniaque », *C.R. Ac. Sci.*, t. 94, p. 958-960.
- (1883), « Dissociation du carbonate anhydre d'ammoniaque en présence d'un excès de ses éléments », *C.R. Ac. Sci.*, t. 97, p. 1212-1215.
- (1889), « Action de l'oxyde de plomb sur le chlorhydrate d'ammoniac », *C.R. Ac. Sci.*, t. 102, p. 1313-1314.
- JAMIN, Jules (1861 (ed. 1862)), « Leçons sur les lois de l'équilibre et du mouvement des liquides dans les corps poreux professées les 2 février et 8 mars 1861 », in : *Leçons de chimie professées en 1861*, Paris, Hachette et Cie, p. 1-57.
- JANSSEN (1888), « Henri Debray », *C.R. Ac. Sci.*, t. 107, p. 201-205.
- JOANNIS, Jean (1891a), « Sur l'amidure de sodium et sur un chlorure de disodammonium », *C.R. Ac. Sci.*, t. 112, p. 392-394.
- (1891b), « Sur les combinaisons formées par l'ammoniac avec les chlorures », *C.R. Ac. Sci.*, t. 112, p. 337-339.
- JOLY, A. (1877), « Recherches sur les composés du niobium et du tantale », *Annales scientifiques de l'Ecole normale supérieure*, s. 2, t. 6, p. 125-186.
- (1884), « Sur les phosphates acides de baryte », *CRAS* t. 98, p. 1274-1279.
- JUNGFLEISCH, Emile (1913), « Notice sur la vie et les travaux de Marcelin Berthelot », *Bull. Soc. chim. de France*, s. 4, t. 13, p. 1-260.
- LACROIX, Alfred (1926), « Notice historique sur Jean-Baptiste Boussingault », *Académie des sciences*, 13 décembre.
- (1928), « Notice historique sur le troisième fauteuil de la section de minéralogie », *Académie des sciences*, Séance publique annuelle du 17 décembre.
- LAMY, Claude-Auguste (1869), « Sur un nouveau pyromètre », *C.R. Ac. Sci.*, t. 69, p. 347-350.
- (1870), « Sur une nouvelle espèce de thermomètres », *C.R. Ac. Sci.*, t. 70, p. 393-396.
- (1872), « Sur le nouveau procédé de fabrication du chlore de MM. Gaskell, Deacon et Comp., de Widnes (Angleterre) », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, s. 2, t. 19, janvier, p. 435-443.
- (1877), « Rapport sur les procédés de régénération du bioxyde de manganèse dans la fabrication de chlore, et sur les titres de M. Weldon à la grande médaille de Lavoisier », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, s. 3, t. 4, janvier, p. 428-442.
- LANG, W-R et A RIGAUT (1899), « Sur la dissociation du chlorure de cadmium hexammoniacal », *C.R. Ac. Sci.*, t. 129, p. 294-296.
- LE CHATELIER, Henry (1884a), « Sur la dissociation de l'hydrate de chlore », *C.R. Ac. Sci.*, t. 99, p. 1074-1077.
- (1884b), « Sur un énoncé général des lois des équilibres chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 99, p. 786-789.
- (1885a), « Application des lois numériques des équilibres chimiques à la dissociation de l'hydrate de chlorure », *C.R. Ac. Sci.*, t. 101, p. 1484-1487.

- (1885b), « Sur les lois numériques des équilibres chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 101, p. 1005-1008.
 - (1886a), « Du principe d'équivalence dans les phénomènes d'équilibres chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 102, p. 1388-1391.
 - (1886b), « Sur la dissociation du carbonate de chaux », *C.R. Ac. Sci.*, t. 102, p. 1243-1245.
 - (1886c), « Sur les lois numériques des équilibres chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 103, p. 253-255.
 - (1887a), « Le principe du travail maximum et les lois des équilibres chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 104, p. 356-358.
 - (1887c), « Sur la détermination de quelques points de fusion et de décomposition aux températures élevées », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 47, p. 300-303.
 - (1887d), « Sur les chaleurs latentes de dissociation », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 47, p. 483-488.
 - (1889), « Sur l'équilibre de partage de l'hydrogène entre le chlore et l'oxygène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 109, p. 664-667.
 - (1892), « Sur la dissociation du bioxyde de baryum », *C.R. Ac. Sci.*, t. 115, p. 654-656.
 - (1893), « Sur la dissociation du plombate de chaux », *C.R. Ac. Sci.*, t. 117, p. 109-110.
 - (1899), « La loi des phases », *Revue générale des sciences pures et appliquées*, t. 10, p. 759-768.
 - (1907), « L'enseignement de Henri Sainte-Claire Deville-L'œuvre de Moissan. », *La revue scientifique (revue rose)*, s. 5, t. 8, n°22, p. 673-683.
 - (1911), « Victor Regnault (1810-1878) », *Annales des mines*, s. 10, t. 19, p. 49-82.
 - (1914), « Notice biographique sur Sainte-Claire Deville et ses élèves », in : ABRAHAM, H. et al., *Fusion du platine et dissociation, Mémoire de Sainte-Claire Deville, Debray, Troost, Hautefeuille, Isambert, Ditte, Joannis, Joly*, Paris, Armand Collin, p. 1-9.
 - (1920), « Prix la Caze 1920 : De Forcrand », *C.R. Ac. Sci.*, t. 171, p. 1287-1288.
 - (1922), *Cinquantenaire scientifique de M. Henry Le Chatelier, le 22 janvier 1922*, Paris, Imp. Dutal.
- « Le laboratoire de chimie de l'École normale » (1870), *Magasin pittoresque*, p. 348-350.
- LEBEAU, Paul (1908), « Notice sur la vie et les travaux de Henri Moissan », *Bull. Soc. chim. de Paris*, p. 1-38.
- LEBLANC, Félix (1853), « Exposé des motifs et programme de divers prix à décerner et relatifs aux mortiers à employer à la mer », *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*, 52^{ème} année, p. 121-127.
- (1880), « Notice nécrologique sur Pierre-Antoine Favre », *Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale*, séance du 27 février.
- LEICESTER, Henry M. et Herbert S KLINKSTEIN (1963), *A Sourcebook in Chemistry 1400-1900*, Harvard University Press.
- LEMOINE, Georges (p. d.), « Caron (1823-1876) », in : *Musée centenal de la classe 87 - Arts chimiques et Pharmacie (matériel, procédés et produits) à l'Exposition universelle internationale de 1900, à Paris - Les chimistes français du XIX^e siècle*, p. 126.
- (1867), « Sur la transformation du phosphore rouge en phosphore ordinaire », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 8, p. 71-74.
 - (1871), « Etudes expérimentales sur la transformation réciproque des deux états allotropiques du phosphore », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 24, p. 129-207.

- LEMOINE, Georges (1872), « Théorie des réactions simples limitées par l'action inverse », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 27, p. 289-371.
- (1877), « Equilibres chimiques entre l'hydrogène et l'iode gazeux », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 12, p. 145-253.
- (1891a), « Dissociation du bromhydrate d'amylène sous de faibles pressions », *C.R. Ac. Sci.*, t. 112, p. 855-858.
- (1891b), « Études quantitatives sur l'action chimique de la lumière. Deuxième partie : réactions sous différentes épaisseurs et avec différentes formes de vases », *C.R. Ac. Sci.*, t. 112, p. 992-995.
- (1891c), « Études quantitatives sur l'action chimique de la lumière. Première partie : mesure de l'absorption physique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 112, p. 936-939.
- (1894), *Notice sur les travaux de chimie de M. Georges Lemoine*, Paris, Gauthier-Villars.
- LESCOEUR, Henri (1885), « Sur les hydrates », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 43, p. 52.
- (1886), « Sur la dissociation des hydrates du sulfate de cuivre », *C.R. Ac. Sci.*, t. 102, p. 1466-1469.
- (1887), « Sur les hydrates du chlorure de baryum », *C.R. Ac. Sci.*, t. 104, p. 1511-1513.
- (1889a), *Notice sur les titres et travaux scientifiques*, Lille, Imp. Typ. Le Bigot Frères.
- LIEBEN, Adolf (1865), « Sur la densité des vapeurs dites anormales », *Bull. Soc. chim. de Paris*, n^{lle} série, t. 3, p. 90-97.
- LINET (1920), « Notice sur J.J. Théophile Schloësing (1824-1919) », *Académie des sciences*, lue en la séance du 13 décembre.
- MAGNIN, G. (1925), « Un grand métallurgiste : Alexandre Pourcel », *Société amicale des anciens élèves de l'École des mines de Saint-Etienne*,
- MALAGUTI, Faustino (1853), « Exposition de quelques faits relatifs à l'action réciproque des sels solubles », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 37, p. 198-207.
- (1857), « Sur l'action réciproque des sels solubles et des sels insolubles », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 51, p. 28-58.
- MALLARD, François-Ernest et Henry LE CHATELIER (1883), « Recherches expérimentales et théoriques sur la combustion des mélanges gazeux explosifs », *Annales des mines*, v. 8, n° 4, p. 274-568.
- MARCHAND, Eugène (1873), « Mesure de la force chimique contenue dans la lumière du soleil », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 30, p. 302-319.
- MARESKA, Joseph et François DONNY (1852), « Recherches sur l'extraction du potassium », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 35, p. 147-175.
- MARGUERITTE, Frédéric (1865), « Recherches sur l'aciération », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 6, p. 55-85.
- MARQUIS, Léon (1903), *Notice sur la vie et les œuvres scientifiques de Paul-Gabriel Hautefeuille*, Étampes, Imprimerie Humbert Droz.
- MENTREL (1902), « Sur le baryum-ammonium et l'amidure de baryum », *C.R. Ac. Sci.*, t. 135, p. 740-742.
- MERCADIER, E. (1895), « Histoire de l'enseignement de l'École Polytechnique », in : *École Polytechnique, livre du centenaire (1794-1894)*, 2 t., Paris, Gauthier-Villars et fils, 1-91, tome 1.
- MOITESSIER, Albert et Rodolphe ENGEL (1879), « Sur les lois de dissociation », *C.R. Ac. Sci.*, t. 88, p. 861-864.

- MORREN, François-Auguste (1859), « De quelques combinaisons gazeuses opérées sous l'influence électrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 48, p. 342.
- (1862), « Réponse de M. Morren à M. Berthelot sur la synthèse de l'acétylène », *Cosmos*, t. 21, p. 44-46.
- (1865), « Sur une nouvelle machine pneumatique », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 4, p. 320-325.
- MOUTIER, Jules (1871), « Sur la dissociation au point de vue de la thermodynamique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 72, p. 759-762.
- (1874), « Sur la chaleur dégagée par la combinaison de l'hydrogène avec les métaux », *C.R. Ac. Sci.*, t. 79, p. 1242-1245.
- (1881), *Notice des travaux scientifiques*, Paris, Gauthier-Villars.
- MÜLLER, Paul-Thiébaud (1894), « Sur la multirotation des sucres », *C.R. Ac. Sci.*, t. 118, p. 428.
- (1898), « Sur la vitesse des réactions limitées », *Bull. Soc. chim. de Paris*, s. 3, t. 19, mémoire, p. 336-343.
- MÜLLER, Paul-Thiébaud et HAUSSER (1892), « Etude sur la vitesse de décomposition des diazoïques », *Bull. Soc. chim. de Paris*, 7, p. 721-735.
- Musée centenal de la classe 87 - Arts chimiques et Pharmacie (matériel, procédés et produits) à l'Exposition universelle internationale de 1900, à Paris - Les chimistes français du XIX^e siècle* (p. d.).
- NÉNOT, Henri-Paul (1895), *La nouvelle Sorbonne*, Paris, Armand Colin et Compagnie.
- (1903), *Monographie de la nouvelle Sorbonne*, Paris, Imprimerie nationale.
- NIVOIT, E. (1897), « Notice sur la vie et les travaux de M. Massieu, inspecteur général des Mines », *Annales des Mines*, s. 9, vol. 11.
- « Notice sur les travaux de M. L. E. Rivot, ingénieur en chef des Mines » (1869), *Annales des Mines*.
- PASCAL, Paul (1937), « Notice sur la vie et les travaux de Henry Le Chatelier », *Bull. Soc. chim. de France*, s. 5, t. 4, p. 1157-1611.
- PASTEUR, Louis (1881), « Discours prononcé aux funérailles de Henri Sainte-Claire Deville », *C.R. Ac. Sci.*, t. 93, p. 6-9.
- PÉLABON, Henri (1900a), « Action de l'hydrogène sur le sélénure de mercure et réaction inverse », *Bull. Soc. chim. de Paris*, s. 3, t. 23, p. 211-216.
- (1900b), « Sur l'équilibre chimique d'un système dans lequel quatre corps gazeux sont en présence », *C.R. Ac. Sci.*, t. 130, p. 576-579.
- (1901), « Action de l'hydrogène sur le sulfure de mercure », *Bull. Soc. chim. de Paris*, s. 3, t. 25, p. 777-785.
- (1902), « Action de l'hydrogène sur les sulfures et séléniures », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 25, p. 365-432.
- PERNOLET (1886), « Félix Leblanc », *Bulletin de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole des Mines*, mai-juin.
- PERRIN, Jean et al. (1937), « Séance solennelle à la mémoire de Henry Le Chatelier », *Académie des sciences*, Notices et discours, samedi 24 avril 1937.
- PESLIN, Henri (1871), « Sur les lois des tensions de dissociation des composés chimiques », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 24, p. 208-214.
- PFAUNDLER, Leopold (1867 (trad. anglaise 2011)), « A Contribution to Chemical Statics », *Annalen der Physik und Chemie*, 131 (Traduit dans : *L. Pfaundler, Primary Documents : A Contribution to Chemical Statics*, *Bull. Hist. Chem.*, 2011, 36, 87-98), p. 55-85.

- « Ph.-A Guye » (1922), *Helvetica Chimica*, vol. 5, issue 4, p. 411-431.
- PHILLIPS et Théophile SCHLOESING (1885), « Nécrologie. M. Rolland », *Le génie civil. Revue générale des industries françaises et étrangères*, n°25, 18 avril, p. 402.
- PIOT et MURAILHE (1844), « Mémoire sur la fabrication du zinc en Belgique », *Annales des Mines*, s. 4, vol. 5, p. 165-290.
- PREVOST, Pierre (1791), « Mémoire sur l'équilibre du feu », *Journal de physique*, avril.
- « Programme des prix proposés par la Société d'Encouragement pour l'Industrie Nationale, pour être décernés dans les années 1849, 1850, 1852, 1853, 1855 et 1860 » (1847), *Bull. Soc. encouragement industrie nationale*,
- RAOULT, François-Marie (1853), « Cause des phénomènes d'endosmose électrique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 36, p. 826-830.
- (1881), « Action de l'acide carbonique sec sur la chaux vive », *C.R. Ac. Sci.*, t. 92, p. 189-191.
- RÉGNAULT, Victor (1836), « Recherches relatives à l'action de la vapeur d'eau à une haute température sur les métaux et sur les sulfures métalliques. Essai d'une nouvelle classification des métaux d'après leur degré d'oxidabilité », *Ann. chim. phys.*, t. 62, p. 337-388.
- (1844), « Recherches sur la force élastique de la vapeur aqueuse », *C.R. Ac. Sci.*, t. 18, p. 537-545.
- RIVOT, Louis-Edouard (1850), « De l'emploi de l'hydrogène dans les analyses des substances minérales », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 30, p. 288-303.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Charles (1864), « Remarques sur les deux communications précédentes par M. Ch. Sainte-Claire Deville », *C.R. Ac. Sci.*, t. 58, p. 329-330.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Charles et Félix LEBLANC (1858), « Mémoire sur la composition chimique des gaz rejetés par les événements volcaniques de l'Italie méridionale », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t.52, p. 5-63.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri (1847a), « Lecture de M. Deville, doyen de la Faculté des sciences, sur la composition des eaux », *Académie des Sciences, Belles-Lettres et Arts de Besançon*, Séance publique du 28 janvier, p. 17-22.
- (1847b), « Recherches sur la composition des eaux potables », *C.R. Ac. Sci.*, t. 24, p. 693-694.
- (1848), « Recherches analytiques sur la composition des eaux potables », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 23, p. 32-47.
- (1849), « Note sur la production d'acide nitrique anhydre », *C.R. Ac. Sci.*, t. 28, p. 257-260.
- (1850), « Mémoire sur l'acide nitrique anhydre », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 28, p. 241-252.
- (1851), « Mémoire sur les combinaisons des carbonates métalliques avec les carbonates alcalins et ammoniacaux », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 33, p. 75-107.
- (1852a), « Des carbonates métalliques et de leurs combinaisons avec les carbonates alcalins et ammoniacaux », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 35, p. 438-460.
- (1852b), « Sur de nouveaux procédés généraux d'analyse chimique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 35, p. 242-244.
- (1853a), « Analyses immédiates des calcaires à chaux hydrauliques et des ciments », *C.R. Ac. Sci.*, t. 37, p. 1001-1002.
- (1853b), « Lampe destinée à produire de températures très élevées », *C.R. Ac. Sci.*, t. 37, p. 1003.

- (1853c), « Nouvelle méthode générale d'analyse chimique », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 38, p. 5-38.
- (1854a), « De l'aluminium et de ses combinaisons chimiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 38, p. 279-281.
- (1854b), « Note sur deux procédés de préparation de l'aluminium et sur une nouvelle forme de silicium », *C.R. Ac. Sci.*, t. 39, p. 321-326.
- (1855a), « Note sur la réduction de l'oxyde de zinc et des alcalins », *Ann. chim. phys.*, s.3, t.43, p. 477-481.
- (1855b), « Recherches sur les métaux et en particulier sur l'aluminium et sur une nouvelle forme du silicium (mémoire présenté à l'Académie des sciences le 14 août 1854) », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 43, p. 5-36.
- (1855c), « Sur la réduction de l'oxyde de zinc et des alcalis », *Ann. chim. phys.*, t. 43, p. 477-481.
- (1856a), « Action de l'acide iodhydrique sur l'argent », *C.R. Ac. Sci.*, t. 42, p. 894-896.
- (1856b), « De quelques affinités spéciales-Mémoire sur des faits nouveaux concernant l'iode d'argent et les fluorures métalliques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 43, p. 970-973.
- (1856c), « Mémoire sur la fabrication du sodium et de l'aluminium », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 4, p. 415-458.
- (1856d), « Mémoire sur la production des températures élevées », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 46, p. 182-203.
- (1857a), « De la dissociation ou décomposition spontanée des corps sous l'influence de la chaleur », *C.R. Ac. Sci.*, t. 45, p. 857-861.
- (1857b), « De quelques méthodes générales de préparation pour les corps simples », *C.R. Ac. Sci.*, t. 44, p. 673-677.
- (1857c), « Mémoire sur le silicium », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 49, p. 62-87.
- (1858), « Lettre à MM. Les rédacteurs des Annales de Chimie et de Physique, Paris, le 2 août 1858 », *Ann. chim. phys.*, s.3, t. 53, p. 504-507.
- (1859), « Sur les phénomènes de dissociation », *Archives des sciences physiques et naturelles bibliothèque universelle de Genève*, s. 2, vol. 6, p. 266-275.
- (1860a), « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques », *Archives des sciences physiques et naturelles bibliothèque universelle de Genève*, s. 2, vol.8, p. 60-68.
- (1860b), « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques (deuxième partie) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 5, p. 584-588.
- (1860c), « De la chaleur dégagée dans les combinaisons chimiques (première partie) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 50, p. 534-539.
- (1860 (ed. 1861)), « Des lois de nombres en chimie et de la variation de leurs constantes. Leçon professée à la Société chimique de Paris le 17 février 1860 », in : *Leçons de chimie professées en 1860*, Paris, Hachette et Cie.
- (1860d), « Recherches sur la décomposition des corps par la chaleur et la dissociation », *Archives des sciences physiques et naturelles bibliothèque universelle de Genève*, s. 2, vol. 9, p. 51-68.
- (1861a), « De l'influence qu'exercent les parois de certains vases sur le mouvement et la composition des gaz qui les traversent », *C.R. Ac. Sci.*, t. 52, p. 524-529.
- (1861b), « De la reproduction de l'étain oxydé et du rutile », *C.R. Ac. Sci.*, t. 53, p. 161-164.

- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri (1861c), « Reproduction du fer oxydulé, de la martite et de la périclase », *C.R. Ac. Sci.*, p. 199-202.
- (1862), « Aluminium et ses alliages », in : *Exposition universelle de Londres de 1862-Rapports des membres de la section française du jury international sur l'ensemble de l'exposition*, dir. Michel CHEVALIER, 7 t., Paris, Imprimerie et librairie centrales des chemins de fer de Napoléon Chaix et Cie, p. 104-114.
- (1863a), « De la dissociation de l'acide carbonique et des densités de vapeurs », *C.R. Ac. Sci.*, t. 56, p. 729-733.
- (1863b), « Dissociation de l'eau », *C.R. Ac. Sci.*, t. 56, p. 322-324.
- (1863c), « Sur le phénomène de la dissociation de l'eau », *C.R. Ac. Sci.*, t. 56, p. 195-201.
- (1864a), « De la constitution du sel amoniac et des densités de vapeurs », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 1057-1064.
- (1864 (ed.1866)), « Leçons sur la dissociation professées devant la Société chimique le 18 mars et le 1^{er} avril 1864 », in : *Leçons de chimie professées en 1864 et 1865*, Paris, Hachette et Cie, p. 255-378.
- (1864b), « Note sur le passage des gaz au travers des corps solides homogènes », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 102-107.
- (1864c), « Remarque de M. Sainte Claire Deville à propos de cette communication », *C.R. Ac. Sci.*, t. 58, p. 328-329.
- (1864d), « Sur la dissociation de l'oxyde de carbone », *C.R. Ac. Sci.*, t. 59, p. 873-876.
- (1865a), « Dissociation de l'oxyde de carbone, des acides sulfureux, chlorhydrique et carbonique ; décomposition de l'ammoniaque », *C.R. Ac. Sci.*, t. 60, p. 317-325.
- (1865b), « Du phénomène de la dissociation dans les flammes homogènes », *C.R. Ac. Sci.*, t. 60, p. 884-891.
- (1866), « Sur les densités de vapeur », *C.R. Ac. Sci.*, t. 62, p. 1157-1160.
- (1867 (ed. 1869)), « Leçons sur l'affinité professées devant la Société chimique le 28 février et le 6 mars 1867 », in : *Leçons de chimie professées en 1866 et 1867*, Paris, Hachette et Cie, p. 1-85.
- (1867), « Sur la dissociation », *C.R. Ac. Sci.*, t. 64, p. 66-75.
- (1868), « De la température des flammes et de ses relations avec la pression », *C.R. Ac. Sci.*, t. 67, p. 1089-1095.
- (1869a), « Deuxième mémoire sur les propriétés physiques et le pouvoir calorifique des pétroles et des huiles minérales », *C.R. Ac. Sci.*, t. 68, p. 349-357.
- (1869b), « Sur la fourniture d'appareils à pression par le Ministère de la marine », *Académie des sciences*, t. 68, p. 238.
- (1869c), « Sur les propriétés physiques et le pouvoir calorifique des huiles minérales et des pétroles », *C.R. Ac. Sci.*, t. 68, p. 686.
- (1870a), « Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer », *Bull. Soc. chim. de Paris*, t. 14, p. 268-372.
- (1870b), « Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer », *C.R. Ac. Sci.*, t. 70, p. 1105-1111.
- (1870c), « Action de l'eau sur le fer et de l'hydrogène sur l'oxyde de fer (deuxième mémoire) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 70, p. 1201-1207.
- (1872), « Sur la mesure des températures très élevées et sur la température du soleil », *C.R. Ac. Sci.*, t. 74, p. 145-152.

- (1877), « Observations sur une communication de TROOST », *C.R. Ac. Sci.*, t. 84, p. 711-713.
- (1880), « Observations sur le débat entre WURTZ et BERTHELOT à propos de l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 90, p. 341-342.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri et Henri CARON (1857), « Du magnésium, de sa préparation et de sa volatilisation », *C.R. Ac. Sci.*, t. 44, p. 394-396.
- (1858), « Sur un nouveau mode de production à l'état cristallisé d'un certain nombre d'espèces chimiques et minéralogiques », *C.R. Ac. Sci.*, t. 45, p. 764-768.
- (1863), « Du magnésium », *Ann. chim. phys.*, t. 67, p. 340-349.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri et Henri DEBRAY (1859), « Du platine et des métaux qui l'accompagnent », *Ann. chim. phys.*, t. 56, p. 385-496.
- (1861), « De la métallurgie du platine et des métaux qui l'accompagnent », *Ann. chim. phys.*, s.3, t.61, p. 5-160.
- (1875), « Du ruthénium et de ses composés oxygénés », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 4, p. 537-543.
- (1876), « Sur la décomposition de l'eau par le platine », *C.R. Ac. Sci.*, t. 82, 241-243.
- (1878), « Dissociation des oxydes de la famille du platine », *C.R. Ac. Sci.*, t. 87, p. 441-445.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri et Ferdinand FOUQUÉ (1854), « Mémoire sur les pertes qu'éprouvent les minéraux par la chaleur. Détermination de leur nature et de leur quantité, spécialement en ce qui concerne le fluor », *C.R. Ac. Sci.*, t. 38, p. 317-319.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri et Paul HAUTEFEUILLE (1869), « Mesure des propriétés explosives du chlorure d'azote », *C.R. Ac. Sci.*, t. 69, p. 152-158.
- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri et Léon TROOST (1857), « Sur la densité de vapeur d'un certain nombre de matières minérales », *C.R. Ac. Sci.*, t. 45, p. 821-825.
- (1859), « Mémoire sur les densités de vapeur à des températures très élevées », *C.R. Ac. Sci.*, t. 49, p. 239-242.
- (1860), « Mémoire sur les densités de vapeurs à des températures très élevées », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 58, p. 257-304.
- (1861), « De la reproduction des sulfures métalliques de la nature », *C.R. Ac. Sci.*, t. 52, p. 920-923.
- (1863a), « De la densité des vapeurs à des températures très élevées », *C.R. Ac. Sci.*, t. 56, p. 891-898.
- (1863b), « De la mesure des températures élevées », *C.R. Ac. Sci.*, t. 56, p. 978-983.
- (1863c), « Sur la perméabilité du fer à haute température », *C.R. Ac. Sci.*, t. 57, p. 965-967.
- SALET, Georges (1868), « Sur la coloration du peroxyde d'azote », *C.R. Ac. Sci.*, t. 67, p. 488-491.
- SAUVAGE (1852), « Notice nécrologique sur M. Ebelmen », *Annales des Mines*, t. 2, partie 2, 77 et suiv.
- SCHLOESING, Théophile (1868), « Régulateur du chauffage par le gaz, à usage des laboratoires », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 18, p. 205-211.
- SCHLÆSING, Théophile et Eugène ROLLAND (1868), « Mémoire sur la fabrication du carbonate de soude », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 14, p. 5-65.
- SCHROEDER VAN DER KOLK, Hendrik Willem (1866), « Sur la théorie de la dissociation de M. H. Sainte Claire Deville », *Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles*, t. 1, p. 418-446.

- SCHRËTTER, Anton von (1848), « Sur une nouvelle modification du phosphore », *Ann. chim. phys.*, t. 24, p. 406-424.
- SPRENGEL, Hermann (1865), « Researches on the Vacuum », *Journal of the Chemical Society*, vol. 18, p. 9-21.
- TISSANDIER, Gaston (1888), « Hervé Mangon (1821-1888) », *La Nature*, n° 26, mai.
- TROOST, Léon (p. d.), « F. Margueritte (1824-1891) », in : *Musée centenal de la classe 87 - Arts chimiques et Pharmacie (matériel, procédés et produits) à l'Exposition universelle internationale de 1900, à Paris - Les chimistes français du XIX^e siècle*, p. 127-128.
- (1877a), « Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volume des substances vaporisables », *C.R. Ac. Sci.*, t. 84, p. 708-711.
- (1877b), « Sur la vapeur de l'hydrate de chloral (1) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 85, p. 32-34.
- (1877c), « Sur la vapeur de l'hydrate de chloral (2) », *C.R. Ac. Sci.*, t. 85, p. 400-402.
- (1878), « Nouvelle méthode pour établir l'équivalent en volumes des substances vaporisables. Equivalent de la vapeur d'hydrate de chloral », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 13, p. 407-426.
- (1879), « Sur de nouvelles combinaisons de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque », *C.R. Ac. Sci.*, t. 88, p. 578-581.
- (1881a), « Nouvelles observations sur la vapeur d'hydrate de chloral », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 22, p. 152-170.
- (1881b), « Sur de nouvelles combinaisons de l'acide bromhydrique et de l'acide iodhydrique avec l'ammoniaque », *C.R. Ac. Sci.*, t. 92, p. 715-718.
- TROOST, Léon et Paul HAUTEFEUILLE (1868a), « Lois de la transformation du paracyanogène en cyanogène, et de la transformation inverse », *C.R. Ac. Sci.*, t. 66, p. 795-799.
- (1868b), « Sur la production du paracyanogène et sa transformation en cyanogène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 66, p. 735-738.
- (1870), « Chaleur de combinaison du silicium avec le chlore et avec l'oxygène », *C.R. Ac. Sci.*, t. 70, p. 252-255.
- (1871a), « Sur la volatilisation apparente du silicium et du bore », *C.R. Ac. Sci.*, t. 73, p. 443-447.
- (1871b), « Sur les sous-chlorures et les oxychlorures de silicium », *C.R. Ac. Sci.*, t. 73, p. 563-571.
- (1873), « Études sur les transformations isomériques et allotropiques », *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, s. 2, t. 2, p. 253-276.
- (1874a), « Sur le palladium hydrogéné », *C.R. Ac. Sci.*, t. 78, p. 686-690.
- (1874b), « Sur les alliages de l'hydrogène avec les métaux », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 2, p. 273-288.
- URBAIN, Georges (1912), « Sur une balance-laboratoire à compensation électro-magnétique destinée à l'étude des systèmes qui dégagent des gaz avec une vitesse sensible », *C.R. Ac. Sci.*, t. 154, p. 347-349.
- (1916), « Transformations successives de la notion d'affinité », *La revue scientifique*, n. 3, p. 65-71.
- VAN THIEGEM, Ph. (1912), « Notice sur la vie et les travaux de Jean-Baptiste DUMAS », *Académie des sciences*, Lue dans la séance publique annuelle du 16 décembre 1912.
- VAN'T HOFF, Jacobus Henricus (1902), « Raoult Memorial Lecture », 81, p. 969-981.

- VERDET, Emile (1852), « Mémoires sur la physique publiés à l'étranger », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 34, p. 501-509.
- (1862), « Exposé de la théorie mécanique de la chaleur », Présenté à la Société chimique de Paris le 7 et 21 février 1862, p. 1-181.
- VICAIRE, Eugène (1867), « Sur l'emploi des combustibles inférieurs dans la métallurgie du fer et spécialement sur le four à sciure de bois de M. F. Lundin (1867-1868) », *Bull. Soc. industrie minérale*, t. 13, p. 633-722.
- (1870), « Mémoire sur la température des flammes et la dissociation », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 18, p. 118-158.
- (1876), « Sur la distribution de la chaleur dans les fours à cuve en général, et spécialement dans les hauts-fourneaux à fer », *Bulletin de la Société de l'industrie minérale*, s. 2, t. 5, p. 607-678.
- WILHELMY, Ludwig (1850), « Ueber das Gesetz, nach welchem die Einwirkung der Säuren auf den Rohrzucker stattfindet », *Ann Poggendorff der Chemie und der Physik*, t. 81, p. 413-428.
- WILLIAMSON, Alexander (1850-1856 (1902)), « Papers on Etherification and the Constitution of Salts (1850-1856) », *The Alembic Club-The University of Chicago Press*, Edinburgh/Chicago.
- WURTZ, Charles-Adolphe (1857), « Sur quelques bromures d'hydrogènes carbonés », *Ann. chim. phys.*, s. 3, t. 51, p. 84-94.
- (1863 (ed. 1864)), « Leçons de chimie professées les 6 et 20 mars 1863-Sur quelques points de philosophie chimique », in : *Leçons de chimie professées en 1863*, Paris, Hachette et Cie, p. 1-222.
- (1865), « Sur les densités de vapeur anormales », *C.R. Ac. Sci.*, t. 60, p. 728-732.
- (1877a), « Recherches sur la loi d'Avogadro », *C.R. Ac. Sci.*, t. 84, p. 1262-1263.
- (1877b), « Recherches sur la loi d'Avogadro et d'Ampère », *C.R. Ac. Sci.*, t. 84, p. 977-983.
- (1879a), « Note sur l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 190-192.
- (1879b), « Réplique aux observations de M. Berthelot », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 429-430.
- (1879c), « Réponse aux remarques de M. Berthelot sur ma note concernant l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 337-338.
- (1879d), « Réponse aux remarques de M. Henri Sainte-Claire Deville sur la température de décomposition des vapeurs », *C.R. Ac. Sci.*, t. 89, p. 1062-1065.
- (1880a), « Sur la chaleur de combinaison de l'hydrate de chloral », *C.R. Ac. Sci.*, t. 90, p. 337-341.
- (1880b), « Sur la chaleur de formation de l'hydrate de chloral. Réplique à M. Berthelot. », *C.R. Ac. Sci.*, t. 90, p. 24-25.
- WURTZ, Charles-Adolphe, Marcelin BERTHELOT et Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1877), « Sur la notation atomique », *C.R. Ac. Sci.*, t. 84, p. 1264-1276.

H.1.4 Thèses (originales ou reproductions dans une revue)

- BARBIER, Philippe (1876), « Etudes sur le fluorène et les carbures pyrogénés », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 8, p. 479, 540.
- BOUDOUARD, Octave (1901), « Recherches sur les équilibres chimiques », thèse de doct., Faculté des sciences de Paris.

- CAZENEUVE, Paul (1878), *Des densités de vapeurs au point de vue chimique*, Thèse présentée et soutenue au concours de l'agrégation, Paris, Germer Baillières et Cie.
- DITTE, Alfred (1870), « Recherches sur l'acide iodique et ses principaux composés métalliques », *Ann. chim. phys.*, s. 4, t. 21, p. 5-64.
- FERNET, Émile (1858), « Du rôle des principaux éléments du sang dans l'absorption ou le dégagement des gaz de la respiration », thèse de doct., Faculté des sciences de Paris.
- GERHARDT, Charles (1844), *Sur la génération de l'éther*, Thèse présentée à École spéciale de pharmacie de Strasbourg pour obtenir le grade de maître en pharmacie, Strasbourg, Imprimerie Sibermann.
- HAUTEFEUILLE, Paul (1865), « Études sur la reproduction des minéraux titanifères », *Ann. chim. phys.*, s.4, t. 4, p. 129-176.
- HÉLIER, Henri (1896), « Recherches sur les combinaisons gazeuses », thèse de doct., Paris.
- (1897b), « Théorie des combinaisons des gaz (extraits de thèse) », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 11, p. 78-102.
- ISAMBERT, Ferdinand Nicolas (1868), « Recherches sur la dissociation de certains chlorures ammoniacaux », *Annales scientifiques de l'École normale supérieure*, s. 1, t. 5, p. 129-159.
- JARRY, R. (1899), « Recherches sur la dissociation de divers composés ammoniacaux au contact de l'eau », *Ann. chim. phys.*, s. 7, t. 17, p. 327-388.
- JOULIN, Léon (1872), « Recherches sur les doubles décompositions salines », thèse de doct., Faculté des sciences de Toulouse.
- JOUNIAUX, Alcide (1901), « Action des hydracides halogénés sur l'argent et réactions inverses », thèse de doct., Faculté des sciences de l'Université de Lille.
- LE CHATELIER, Henry (1887b), « Recherches expérimentales sur la constitution des ciments hydrauliques », thèse de doct., Faculté des sciences de Paris.
- LEMOINE, Georges (1865), « Recherches sur l'action du phosphore rouge sur le soufre », thèse de doct., Faculté des sciences de Paris.
- LESCOEUR, Henri (1889b), « Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues », *Ann. chim. phys.*, s. 6, t. 16, p. 378-403.
- (1890), « Recherches sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues (deuxième mémoire) », *Ann. chim. phys.*, s.6,t. 19, p. 35-68.
- MARCELIN, René (1914), « Contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique », thèse de doct., Faculté des sciences de Paris.
- MOISSAN, Henri (1880), « Sur les oxydes métalliques de la famille du fer », *Ann. chim. phys.*, s. 5, t. 21, p. 199-255.
- PÉLABON, Henri (1898), « Sur la dissociation de l'acide sélénhydrique », thèse de doct., Faculté des sciences de Bordeaux.

H.1.5 Traités ; encyclopédies

- BERTHELOT, Marcelin (1879a), *Essai de mécanique chimique fondée sur la thermochimie*, 2 t., Paris, Dunod.
- (1906), *Traité pratique de l'analyse des gaz*, Paris, Gauthier-Villars.
- BERTHIER, Pierre (1834), *Traité des essais de la voie sèche*, Paris, Thomine Libraire.

- CHEVREUL, Michel-Eugène (1856), *Lettres adressées à M. Villemain, secrétaire perpétuel de l'Académie française et membre de l'Académie des Inscriptions et Belles Lettres sur la méthode en général et sur la définition du mot fait*, Paris, Garnier Frères.
- DEBRAY, Henri (1869-1908), « Dissociation », in : *Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, dir. Charles-Adolphe WURTZ, 7 t., 1172-1183, tome I.
- DITTE, Alfred (1882), « Exposé de quelques propriétés générales des corps-Chapitre III action de la chaleur sur les corps. », in : *Encyclopédie chimique-Tome I^{er} - Introduction*, dir. Edmond FRÉMY, Paris, Ch. Dunod, p. 568-647, 1^{er} fascicule.
- DUHEM, Pierre (1886), *Le potentiel thermodynamique et ses applications à la mécanique chimique et à l'étude des phénomènes électriques*, Paris, Hermann.
- (1893), *Introduction à la mécanique chimique*, Paris, Georges Carré éditeur.
- DUMAS, Jean-Baptiste (1828), *Traité de chimie appliquée aux arts (1828-1846)*, 8 t., Paris, Bruxelles, Bechet Jeunes.
- (1836 (ed. 1878)), *Leçons sur la philosophie chimique : professées au collège de France (1836)*, 2^e éd., Paris, Gauthier-Villars.
- FRÉMY, Edmond, dir. (1882), *Encyclopédie chimique-Tome I^{er} - Introduction*, Paris, Ch. Dunod.
- GIBBS, Josiah Willard (1876 (trad. 1899)), *Équilibre des systèmes chimiques*, trad. par Henry LE CHATELIER, Paris, G. Carré et C. Nau (Ouvrage original publié en 1876 sous le titre *On the Equilibrium of Heterogeneous Substances*).
- GIRARD, Charles et Georges DE LAIRE (1873), *Traité des dérivés de la houille applicable à la production des matières colorantes*, Paris, G. Masson.
- GRIFFIN, John (1827), *Practical Treatise on the Use of the Blowpipe in Chemical and Mineral Analysis*, Glasgow, London, Richard Griffin et Co, Thomas Tegg.
- GRUNER, Emmanuel-Louis (1875-1878), *Traité de métallurgie (2 tomes)*, 2 t., Paris, Dunod.
- JAUBERT, Georges François (1899), *L'industrie du goudron de houille*, Paris, Gauthier-Villars : Masson.
- LANGLEBERT, J. (1869), *Manuel de baccalauréat ès sciences de chimie*, 18^e éd., Paris, Jules Delalain et fils.
- LE CHATELIER, Henry (1888), *Recherches expérimentales et théoriques sur les équilibres chimiques*, Paris, V. Ch. Dunot.
- LEMOINE, Georges (1882), « Études sur les équilibres chimiques », in : *Encyclopédie chimique-Tome I^{er} - Introduction*, dir. Edmond FRÉMY, Paris, Ch. Dunod, p. 69-372, 2^{ème} fascicule.
- MOISSAN, Henri (1897), *Le four électrique*, Paris, G. Steinheil éditeur.
- MOUTIER, Jules (1885), *La thermodynamique et ses principales applications*, Paris, Gauthier-Villars.
- NERNST, Walther Hermann (1893 (ed. et trad. 1912)), *Traité de chimie générale- Deuxième partie : transformation de la matière et de l'énergie*, trad. par A. CORVISY, 6^e éd., Paris, Librairie scientifique A. Hermann et fils (première édition : 1893, *Theoretische Chemie, vom Standpunkte der Avogadroschen Regel und der Thermodynamik*).
- PASCAL, Paul (1931), *Traité de chimie minérale*, 12 t., Paris, Masson et Cie.
- (1956), *Nouveau traité de chimie minérale*, 32 t., Paris, Masson et Cie.
- PAYEN, Anselme (1837), *Cours de chimie élémentaire et industrielle destiné aux gens du monde*, Bruxelles, Société belge de librairie, Hauman, Cattoir et comp.
- RASPAIL, François-Vincent (1833), *Nouveau système de chimie organique, fondé sur des méthodes nouvelles d'observation*, Paris, J. B. Baillièrè.

- RIVOT, Louis-Edouard (1886), *Docimasia. Traité d'analyse des substances minérales*, 5 t., Paris, Librairie polytechnique, Baudry et Cie éditeurs.
- THENARD, Louis Jacques (1836), *Traité de chimie élémentaire théorique et pratique*, 5 t., Paris, Crochard.
- VAN'T HOFF, Jacobus Henricus (1884), *Études de dynamique chimique*, Amsterdam, Frederik Muller et Co.
- (1898), *Leçons de chimie physique professées à l'Université de Berlin*, Paris, Hermann.

H.2 Sources secondaires

H.2.1 Articles ; ouvrages ; travaux universitaires

- AFTALION, Fred (1988), *Histoire de la chimie*, Paris, Masson.
- ANTZOULATOS, Evangelos (2016), « De la force chimique à l'énergie chimique. La contribution de Marcellin Berthelot à l'étude des équilibres au XIX^e siècle », thèse de doct., Université de Lille 1.
- ARNAUD, Pascal (2009), « Théophile-Jules Pelouze (1807-1867). Quelques éléments de la vie d'un grand chimiste du 19 siècle », *L'actualité chimique*, octobre, 334, p. 48-54.
- (2016), « Théophile-Jules Pelouze (1807-1867). Chimiste académique et industriel », *L'actualité chimique*, mai, 407, p. 54-58.
- BACHELARD, Gaston (1934 (ed.1968)), *Le nouvel esprit scientifique*, 10^e éd., Paris, Hermann.
- (1938 (ed.1989)), *La formation de l'esprit scientifique*, 14^e éd., Librairie philosophique Vrin.
- (1953), *Le matérialisme rationnel*, Paris, Quadrige-Presses Universitaires de France.
- BAETEMAN-CHÉZEAU, Nicole (1999), « L'émergence d'un nouveau domaine scientifique au tournant du XX^e siècle : la métallurgie physique. Une perspective internationale. », thèse de doct., Université de Nantes.
- BAIRD, Davis (2004), *Thing Knowledge. A Philosophy of Scientific Instruments*, Berkeley, Los Angeles, London, University of California Press.
- BARBEROUSSE, Anouk (2002), *La mécanique statistique de Clausius à Gibbs*, Paris, Belin.
- BARBEROUSSE, Anouk, Max KISTLER et Pascal LUDWIG (2000), *La philosophie des sciences au XX^e siècle*, Paris, Flammarion.
- BARBIN, Evelyne (2013), « Lois de la nature et lois des instruments au XVII^e siècle », *Scripta philosophae naturalis*, n°3 janv-fev.
- BARDEZ, Élisabeth (2008a), « Henri Debray (1827-1888) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 129-133.
- (2008b), « Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1818–1881) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 475-481.
- BAUDET, Jean (1992), *À la découverte des éléments de la matière*, Paris, Vuibert.
- (2004), *Penser la matière*, Paris, Vuibert.
- BEAUDOIN, Denis (2005), *Charles Beaudouin- Une histoire d'instruments scientifiques*, Les Ulis, EDP sciences.

- BELHOSTE, Bruno (1989), « Les caractères généraux de l'enseignement secondaire scientifique : de la fin de l'Ancien Régime à la Première Guerre mondiale », *Histoire de l'éducation* n° 41, p. 3-45.
- (2011), *Paris savant. Parcours et rencontres au temps des lumières*, Paris, Armand Collin.
- BELHOSTE, Bruno, Amy DAHAN-DALMEDICO et Antoine PICON, dir. (1994), *La formation polytechnicienne 1794-1994*, Paris, Dunod.
- BENNETT, J. A. (1986), « The Mechanics Philosophy and the Mechanical Philosophy », *History of science*, vol. 24, p. 1-28.
- BENFEY, Otto Theodor (1963), « Concepts of Time in Chemistry », *Journal of Chemical Education*, 40, nov (11), p. 574-577.
- BENOIT, Serge (2004), « Henri Sainte-Claire Deville, lauréat de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, 32-33, p. 95-98.
- BENSAUDE-VINCENT, Bernadette (1994), « La chimie : un statut toujours problématique dans la classification du savoir », *Revue de synthèse*, 1-2, p. 135-148.
- (2005), *Faut-il avoir peur de la chimie ?*, Paris, Les empêcheurs de penser en rond. Le Seuil.
- BENSAUDE-VINCENT, Bernadette et Isabelle STENGERS (1995), *Histoire de la chimie*, Paris, La Découverte.
- BERTILORENZI, Marco, Jean-Philippe PASSAQUI et Anne-Françoise GARÇON, dir. (2016a), *Entre technique et gestion-Une histoire des« ingénieurs civils des mines » (XIX^{ème}-XX^{ème} siècles)*, Paris, Presse des Mines.
- (2016b), « Introduction », in : *Entre technique et gestion-Une histoire des« ingénieurs civils des mines » (XIX^{ème}-XX^{ème} siècles)*, dir. Marco BERTILORENZI, Jean-Philippe PASSAQUI et Anne-Françoise GARÇON, Paris, Presse des Mines, p. 13-26.
- BERTOMEU SÁNCHEZ, José Ramon (2004), « Mateu Orfila i Rotger (1787-1853) : Science, medicine and crime in the nineteenth century », *Contributions to Science* 2 (4), p. 565-578.
- BERTOMEU SÁNCHEZ, José Ramon, Antonio GARCIA BELMAR et Bernadette BENSAUDE-VINCENT (2002), « Looking for an Order of Things : Textbooks and Chemical Classifications in Nineteenth Century France », *Ambix*, Vol. 49, Part. 3, November, p. 227-250.
- BIRCK, Françoise (2007), « Des instituts annexes de facultés aux écoles nationales supérieures d'ingénieurs , à propos de trois écoles nancéenne », in : *Des ingénieurs pour la Lorraine*, dir. André GRELON et Françoise BIRCK, Presses universitaires de Nancy, p. 143-202.
- (2016), « La faculté des sciences de Nancy et ses instituts (1854-1914) », in : *Les enseignants de La Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts-Dictionnaire biographique (1854-1918)*, ed. Laurent ROLLET et al., Nancy, PUN-Éditions universitaire de Lorraine, p. 11-65.
- BLONDEL-MÉGRELIS, Marika (2007), « Esquisse pour une histoire de la Société chimique », *L'actualité chimique*, juillet n°310, p. 3-19.
- (2008a), « Jean-Baptiste Dumas (1800-1884) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 171-176.
- (2008b), « Quelques aspects méconnus de la personne et de l'œuvre de la personne de Charles GERHARDT (1816-1856) », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 95^{ème} année, n°357, p. 39-62.
- BLONDEL, Christine (1989), « Entre l'électrophysiologie et l'électricité industrielle : le galvanomètre à cadre mobile », in : *Studies in the History of Scientific Instruments*, ed. Christine BLONDEL et al., London, Rogers Turner Books LTD, p. 179-193.

- (1997), « Electrical Instruments in 19th Century France, between Makers and Users. », *History and Technology*, 13, p. 157-182.
- BLONDEL, Christine, Françoise PAROT et al., ed. (1989), *Studies in the History of Scientific Instruments*, London, Rogers Turner Books LTD.
- BOUDET, Gérard (1990), « Des découvertes de Balard aux premiers procédés industriels », *Bulletin de l'association des amis du musée de la pharmacie de Montpellier*, n°15, p. 65-71.
- BOULAINE, J. et J. TRICHET (1997), « Achille Delesse (1817-1881) et ses cartes thématiques », *Travaux du comité français d'histoire de la géologie*, s. 3, t.11, p. 59-67.
- BOURGARIT, David et Jean PLATEAU (2005), « Quand l'aluminium valait de l'or : peut-on reconnaître un aluminium "chimique" d'un aluminium "électrolytique" », *Archéosciences*, 29, p. 95-105.
- BOUVET, Maurice (1954), « Les pharmaciens et la découverte des allumettes et briquets », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 42^{ème} année, n°140, p. 223-233.
- BRAM, Georges et al. (1997), « Victor Grignard et la naissance de son réactif », *C.R. Ac. Sci.*, t. 325, s. I i b, p. 235-240.
- BRENNI, Paolo (1995), « 19th Century French Scientific Instrument Makers, Louis Joseph Deleuil (1795-1862), and his Son Jean Adrien Deleuil (1825-1894) », *Bulletin of Scientific Instrument Society*, 47, december, p. 4-7.
- (2010), « La science française au Crystal Palace », *Documents pour l'Histoire des Techniques*, 19, 2^{ème} semestre, mis en ligne le 21 juin 2011, p. 255-265, URL : <http://dht.revues.org/1502> (visité le 14/09/2016).
- BRIOT, Eugénie et Robert DE LAIRE (2008), « Edgard De Laire (1860-1941) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 123-127.
- BROCK, William H. (1997), *Justus von Liebig, The Chemical Gatekeeper*, Cambridge University Press.
- BROUZENG, Paul (1987), *Duhem, science et providence*, Paris, Belin.
- CARON, François (1987), « Science chimique et technique chimique : XIX^e-XX^e siècles », *L'actualité chimique*, janv-fev, p. 31-35.
- (1991), *La dynamique de l'innovation*, Paris, Gallimard.
- CHAIGNEAU, Marcel (1985), « Une visite à la Faculté de pharmacie de Paris : souvenirs de quelques-uns de ses maîtres », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 73^{ème} année, n°265, p. 99-112.
- (1992), « Le pharmacien Marcelin berthelot et la pharmacie », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 80^{ème} année, n°292, p. 7-13.
- CHARPENTIER-MORIZE, Micheline et Ludmila NEKOVAL-CHIKHAOUI (1994), « Un enseignement en crise : la chimie dans la première moitié du XX^e siècle », in : *La formation polytechnicienne 1794-1994*, dir. Bruno BELHOSTE, Amy DAHAN-DALMEDICO et Antoine PICON, Paris, Dunod, p. 357-374.
- CHASTON, J.C. (1981), « Henri sainte-Claire Deville, his Outstanding Contributions to the Chemistry and Metallurgy of the Platinum Metals », *Platinum Metals Rev.*, 25(3), p. 121-128.
- CHÉZEAU, Nicole (2004), *De la forge au laboratoire, Naissance de la métallurgie physique (1860-1914)*, Presses universitaires de Rennes.

- CHRIMES, Mike (2002), « Wilson, Daniel (1790-1849) », in : *A Biographical Dictionary of Civil Engineers in Great Britain and Ireland-Volume 1 : 1500-1830*, ed. A. W. SKEMPTON et Mike CHRIMES, London, Thomas Telford Ltd, p. 786-787.
- COLLINS, H. M. (1985 (ed. 1992)), *Changing order. Replication and induction in scientific practice*, 2^e éd., The university of Chicago Press.
- COLLINS, Harry et Trevor PINCH (1993 (trad. 1994)), *Tout ce que vous devriez savoir sur la science*, trad. par Thierry PIELAT, Paris, Éditions du Seuil (Ouvrage original publié en 1993 sous le titre *The Golem*, Cambridge University Press).
- COLLONGE, Jean (1950), « Historique et aspects particuliers de la réaction de Victor Grignard », *Bull. Soc. chim. de France*, conférence faite le 26 mai, p. 910-918.
- COTTE, Michel (2010), « La génétique technique a-t-elle un avenir comme méthode de l'histoire des techniques ? », in : *Méthode et Histoire, journées d'études de la SFHST, Lille, 23-25 mai 2007*, ed. Anne-Lise REY, Paris, Publications de la SFHST, p. 187-201.
- CROSLAND, Maurice (1976), « La science et le pouvoir : de Bonaparte à Napoléon », *La recherche*, n°71, octobre, p. 842-850.
- (1978), « Gay-Lussac : une étape dans la professionnalisation de la science », *La recherche*, 91, Juillet-août, p. 625-633.
- (1978 (trad. 1991)), *Gay-Lussac, savant et bourgeois*, trad. par J.-P. BARDOS, Paris, Belin (Ouvrage original publié en 1978 sous le titre *Gay-Lussac, Scientist and Bourgeois*, Cambridge University Press).
- (2000), « “Slippery Substances” : Some Practical and Conceptual Problems in the Understanding of Gases in the Pre-Lavoisier Era », in : *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 79-104.
- (2005), « Early Laboratories c. 1600-c. 1800 and the Location of Experimental Science », *Annals of sciences*, vol. 62, n°2, p. 233-253.
- CURIE, Marie (1996), *Pierre Curie*, Paris, Odile Jacob.
- DARIGOL, Olivier (2001), « Revue critique. Sur l'ouvrage de Peter Galison, Image and Logic : a material culture of microphysique by Peter Galison. », *Revue d'histoire des sciences*, t. 54, n°2, p. 255-260.
- DARLING, A.S. et E. MECH (1958), « The diffusion of Hydrogen through Palladium », *Platinum Metals Rev.*, 2-(1), p. 16-22.
- DASTON, Lorraine (2000), « The Coming into Being of Scientific Objects », in : *Biographies of Scientific Objects*, ed. Lorraine DASTON, Chicago et London, The University of Chicago Press, p. 1-14.
- DAUMAS, Maurice (1949), « Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE et les débuts de l'industrie de l'aluminium », *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, t. 2, n°4, p. 352-357.
- (1950), « Quelques fabricants d'instruments scientifiques anciens », *Revue d'histoire des sciences et de leurs applications*, t. 3, n°4, p. 364-370.
- (1955), *Lavoisier, théoricien et expérimentateur*, Paris, Presses Universitaires de France.
- (1979), « Troisième partie - La grande industrie chimique », in : *Histoire générale des techniques. Tome IV. Les techniques de la civilisation industrielle, énergie et matériaux*, dir. Maurice DAUMAS, Presses universitaires de France, p. 493-749.

- DAUMAS, Maurice et Paul GILLE (1969), « Première partie - Les moyens de production de l'énergie », in : *Histoire générale des techniques. Tome III. L'expansion du machinisme*, dir. Maurice DAUMAS, Paris, Presses universitaires de France, p. 3-91.
- DAVIET, Jean-Pierre (1991), « L'industrie chimique française au tournant de la seconde industrialisation (1860-1939) », *Culture technique*, n°23, p. 53-67.
- DE LAUNAY, L. (1940), *Une grande famille de savants les Brongniart*, Paris, G. Rapilly et fils.
- DE SOLLA PRICE, D.J. (1980), « Philosophical Mechanisms and Mechanical Philosophy : Some Notes towards A Philosophy of Scientific Instruments », *Annali Dell Istituto e Museo di Storia della Scienza di Firenze*, 5, p. 75-85.
- DEFORGE, Yves (1985), *Technologie et génétique de l'objet industriel*, Paris, Maloine SA.
- DELACRE, Maurice (1900), « Notice sur François-Maris-Louis Donny, membre de l'Académie », *Annuaire de l'Académie royale des sciences*, p. 437-505.
- DÉRÉ, Anne-Claire (2012), « Le loup et le chien : Auguste Laurent contre Jean-Baptiste Dumas (1836) », *Cahiers Centre François Viète*, s. II, 6-7, p. 63-66.
- DEZOBRY, Ch. et Th. BACHELET (1889), *Dictionnaire général de biographie et d'histoire*, Paris, Librairie Ch. Delagrave.
- DOLIQUE, Roger (1977), « Balard, sa vie et son œuvre à Montpellier de 1802 à 1840 », *Revue d'histoire de la pharmacie*, n°232, p. 13-27.
- DUHEM, Pierre (1906 (rééd. 1914 parue en 2007)), *La théorie physique son objet, sa structure*, 2^e éd., Paris, Librairie philosophique J. Vrin.
- (1908), « Dissociation Pressure before H. Sainte Claire Deville », *J. Phys. Chemistry*, 3(6), p. 364-378.
- DULOU, Raymond et Albert KIRRMANN (1973), « Le laboratoire de chimie de l'École normale supérieure », *Bull. de la Société des amis de l'École normale supérieure*, 54, 12, hors-série septembre, p. 1-32.
- EMPTOZ, Gérard (1991), « Des produits chimiques très recherchés : les acides gras pour la fabrication des bougies », *Culture technique*, n°23, p. 32-45.
- (1999), « Investissements et première industrialisation de la France : l'exemple de Jacques-Louis Thenard. », *L'industrie nationale*, sept.
- (2008), « Paul Schützenberger (1829-1897) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 489-493.
- (2011), « Les centraliens et les industries chimiques durant le premier siècle de l'Ecole centrale des arts et manufactures : repères sur un vaste territoire », in : BORDES, Jean-Louis, Pascal DÉSABRES et Annie CHAMPION, *L'ingénieur entrepreneur : les centraliens et l'industrie*, Paris, Presses de l'université Paris-Sorbonne, DL 2011, cop. 2011, p. 141-158.
- EMPTOZ, Gérard et Patricia Elena ACEVES PASTRANA, ed. (2000), *Between the Natural and the Artificial - Dyestuffs and Medicines - Proceedings of the XXth International Congress of History of Science (Liège, 20-26 July 1997) - Vol II*, Turnhout, Brepols.
- EMPTOZ, Gérard et Virginie FONTENEAU (2014), « Les liens entre chimie et industrie au cœur des enseignements de chimie au CNAM », *Les cahiers d'histoire du CNAM*, vol 2, p. 9-21.
- FATET, Jérôme, coord. (2016), *À quoi servent les instruments scientifiques ? Réflexions et études de cas sur les rôles et les fonctions des instruments dans la pratique scientifique*, Presses universitaires de Limoges.
- FAUQUE, Danielle (1994), « Boudouard, Octave (1872-1923). Professeur de chimie appliquée aux industries de chaux, ciments, verreries et céramiques (1914-1923) », in : *Les profes-*

- seurs du Conservatoire national des arts et métiers, *Dictionnaire biographique*, sous la dir. de Claudine FONTANON et André GRELON, Paris, Institut national de recherches pédagogiques, p. 218-230.
- (2005), « Organisation des laboratoires de chimie à Paris sous le ministère Duruy (1863-1869) : cas des laboratoires de Frémy et de Wurtz », *Annals of sciences*, 62/4, p. 501-531.
- (2007 (ed. 2008)), « Charles Friedel (1832-1899) and the Laboratory of Practical Chemistry in the rue Michelet in Paris », in : BERTOMEU-SÁNCHEZ, José-Ramon, Duncan THORBURN BURNS et Brigitte VAN TIGGELEN, *6th International Conference on the History of Chemistry, Neighbours and Territories The Evolving Identity of Chemistry*, Louvain-La-Neuve, Belgique, Mémo sciences asbl, p. 709-716.
- (2008a), « Aimé Girard (1830-1898) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 219-223.
- (2008b), « Charles Friedel (1832-1899) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 199-203.
- FLAHAUT, Jean (1998), « Le musée Henri Moissan », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 86^{ème} année, n°319, p. 367-370.
- (2005), « Les Desrosne, pharmaciens parisiens, de 1779 à 1855 », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 93^{ème} année, n° 346, p. 221-234.
- (2008), « Paul Lebeau (1868-1959) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 333-337.
- FLECK, Ludwik (1935 (trad. 2008)), *Genèse et développement d'un fait scientifique*, trad. par Nathalie JAS, 2^e éd., Paris, Flammarion (Ouvrage original publié en 1935 sous le titre *Entstehung und Entwicklung einer wissenschaftlichen Tatsache*).
- FONTENEAU, Virginie (2016), « Les enseignement de chimie à l'École des Mines de Paris au XIX^e siècle », in : *Entre technique et gestion-Une histoire des« ingénieurs civils des mines » (XIX^{ème}-XX^{ème} siècles)*, dir. Marco BERTILORENZI, Jean-Philippe PASSAQUI et Anne-Françoise GARÇON, Paris, Presse des Mines, p. 353-368.
- (2016-2017), « Une reprise en main de l'enseignement de la chimie à l'École centrale des arts et manufactures par Jean-Baptiste Dumas aux débuts des années 1870 », *Quaderns d'Historia de l'Enginyeria*, Volum XV, p. 101-113.
- (2017), *Des acteurs et des lieux de la chimie en France au XIX^e siècle : Création, devenir et ancrage territorial des cours publics de chimie*, Mémoire inédit pour le dossier d'Habilitation à diriger des recherches soutenue le 12 octobre 2017 à l'Université Paris-Sud.
- (2018), « Le cas des thèses d'ingénieur-docteur à Lyon : une nouvelle façon de penser l'enseignement et la recherche en chimie dans l'entre-deux-guerres », in : *Entre reconstruction et mutations, les industries de la chimie entre les deux guerres*, eds Gérard EMPTOZ, Danielle FAUQUE et Jacques BREYSSE, Paris, EDP sciences, p. 229-260.
- FOUCAULT, Michel (1975), *Surveiller et punir*, Gallimard.
- FOURASTIÉ, Jean (1983), « Les conséquences économiques et sociales de l'œuvre de Sainte-Claire Deville », *L'actualité chimique*, 4, p. 22-26.
- FOURNIER, Josette (2006), « Histoire des radicaux : contribution d'Auguste Cahours (1813-1891) », *Revue d'histoire de la pharmacie*, n°352, p. 453-474.
- (2008), « Armand Gautier (1837-1920) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 211-215.

- (2012), « Louis Troost (1825-1911), la chimie inorganique au tournant du XX^e siècle », *L'actualité chimique*, juin-juillet, n°364-365, p. 16-18.
- FOURNIER, Josette (2016), « Antoine Guntz (1859-1935) », in : *Les enseignants de La Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts-Dictionnaire biographique (1854-1918)*, ed. Laurent ROLLET et al., Nancy, PUN-Éditions universitaire de Lorraine, p. 287-291.
- FRANCKOWIAK, Rémi (2002), « Les sels neutres de Guillaume-François Rouelle », *Revue d'histoire des sciences*, t. 55, n°4, p. 493-532.
- FROGERAIS, André (2013), « Histoire des comprimés pharmaceutiques en France, des origines eu début du XX^e siècle », *bibliogr.* P. 41-45, URL : <https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00787009v1/document>.
- GAILLARD, Maxence (2016), « Les instruments scientifiques comme objets épistémologiques », in : *À quoi servent les instruments scientifiques ? Réflexions et études de cas sur les rôles et les fonctions des instruments dans la pratique scientifique*, coord. Jérôme FATET, Presses universitaires de Limoges, p. 17-38.
- GALISON, Peter (1997), *Image and Logic-A Material Culture of Microphysics*, University of Chicago Press.
- GARCIA BELMAR, Antonio, José Ramon BERTOMEU SÁNCHEZ et Bernadette BENSAUDEVINCENT (2005), « The Power of Didactic Writings : French Chemistry Textbooks on the Nineteenth Century », in : *Pedagogy and the Practice of Science : Historical and Contemporary Perspectives*, ed. David KAISER, Cambridge, London, The MIT Press.
- GARÇON, Anne-Françoise (1998), *Mine et métal. 1780-1880 les non-ferreux et l'industrialisation*, Presses universitaires de Rennes.
- (2004), *Entre l'État et l'usine-l'École des mines de Saint-Étienne au XIX^e siècle*, Rennes, Presses universitaires de Rennes.
- (2012), *L'imaginaire et la pensée technique*, Paris, Classiques Garnier.
- GAY-BELLILE, Alain et Danielle FAUQUE (2008), « Marcelin Berthelot (1827-1907) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 45-49.
- GAYON, Jean (1996a), « De la catégorie de style en histoire des sciences », *Alliage*, n°26.
- (1996b), « Les réflexions méthodologiques de Claude Bernard : contexte et origines », *Bull. Hist. Epistém. Sci. Vie*, 3(1), p. 75-91.
- GEISON, Gerald L. (1981), « Scientific Change, Emerging Specialities and Research Schools », *History of science*, 19, p. 20-37.
- (1993), « Concluding Reflections-Research Schools and New Directions in the Historiography of Science », *Osiris*, 2nd series, vol. 8, p. 227-238.
- GÉRARD, Christian (2007), « Auguste Laurent, un précurseur méconnu de la chimie organique moderne », *Pour la science*, n°362, décembre.
- GILLE, Paul (1965), « Livre IV-Production de l'énergie », in : *Histoire générale des techniques. Tome II. Les premières étapes du machinisme*, dir. Maurice DAUMAS, Presses universitaires de France, p. 447-472.
- GINGRAS, Yves (2010), « Mapping the Structure of the International Field using Citation and Co-Citation Analysis of Correspondences », *History of European Ideas*, vol. 36, n°3, p. 330-339.
- GINGRAS, Yves et Benoît GODIN (1997), « Expérimentation, instrumentation et argumentation », *Didaskalia*, n°11, p. 151-162.

- GOLINSKI, Jan (1994), « Precision Instruments and the Demonstrative Order of Proof in Lavoisier's Chemistry », *Osiris*, Second series, vol. 9 (Instruments), p. 105-145.
- GOUPIL-SADOUN, Michelle (Avril 1979), « Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE contre l'atomisme et les forces chimiques », *L'actualité chimique*, p. 39-42.
- (Avril 1983), « Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE : l'homme, le savant et la science de son temps », *L'actualité chimique*, p. 9-14.
- GOUPIL, Michelle (1986), « Du flou au clair. Histoire de l'affinité chimique », thèse de doct., Université de Bordeaux I.
- (1991), *Du flou au clair ? Histoire de l'affinité chimique de Cardan à Prigogine*, Paris, Ed. du CTHS.
- GOUZÉVITCH, Dmitri et Irina GOUZÉVITCH (1993), « Les contacts franco-russes dans le monde de l'enseignement supérieur technique et de l'art de l'ingénieur », *Cahiers du monde russe et soviétique*, vol. 34, n°3, juillet/septembre, p. 345-367.
- GRELON, André (1989), « Les universités et la formation des ingénieurs en France (1870-1914) », *Formation Emploi*, 27-28, p. 65-88.
- (1994), « L'Allemagne et la crise des intellectuels français après 1870 », *Bulletin de la Société industrielle de Mulhouse*, 833, p. 9-14.
- GUEDJ, Muriel (2000), « L'émergence du principe de conservation de l'énergie et la construction de la thermodynamique », thèse de doct., Paris 7-Denis Diderot.
- (2006), « Du concept de travail vers celui d'énergie : l'apport de Thomson », *Revue d'histoire des sciences*, t. 59 (1), p. 29-50.
- GUÉRON, Jules et Michel MAGAT (1971), « A History of Physical Chemistry in France », *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 22, 5, n°6, p. 1-25.
- GUGGENHEIM, E.-A. (1956), « More about the Laws of Reaction Rates and of Equilibrium », *Journal of Chemical Education*, 33(11), p. 544-545.
- GUNTZ, Marcel (2007), « Antoine Nicolas Guntz (1859-1935) », *L'actualité chimique*, avril, p. 47-52.
- HACKING, Ian (1983 (trad. 1989)), *Concevoir et expérimenter*, trad. par Bernard DUCREST, Paris, Christian Bourgeois Editeur (Ouvrage original publié en 1983 sous le titre *Representing and intervening*, Cambridge University Press).
- (1992), « The Self Vindication of the Laboratory Sciences », in : *Science as Practice and Culture*, ed. Andrew PICKERING, University of Chicago Press, p. 29-64.
- HOLMES, Frederic L. (1962), « From Elective Affinities to Chemical Equilibria : Berthollet's Laws of Mass Action », *Chymia*, vol. 8, p. 105-145.
- (2000), « The Evolution of Lavoisier's Chemical Apparatus », in : *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 137-152.
- (2004), *Investigative Pathways*, New Haven et London, Yale University Press.
- HOLMES, Frederic L. et Trevor H. LEVERE, ed. (2000), *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, Cambridge, London, The MIT Press.
- HOLMES, Frederic L., Jürgen RENN et Hans-Jörg RHEINBERGER, ed. (2003), *Reworking the Bench-Research Notebooks in the History of Science*, Dordrecht, Boston, London, Archimedes-Kluwer Academic Publishers.
- JACOMY, Bruno (2002), *L'âge du plip*, Paris, Le seuil.
- JACQUES, Jean (1987), *Berthelot-Autopsie d'un mythe*, Paris, Belin.

- JENSEN, William B. (2009a), « August Horstmann and the Origins of Chemical Thermodynamics », *Bull. Hist. Chem.*, 34(2), p. 83-91.
- JENSEN, William B. (2009b), « Introduction to the English Translation of " The Theory of Dissociation" A Forgotten Classic of Chemical Thermodynamics », *Bull. Hist. Chem.* vol. 34, n°2, p. 73-75.
- JENSEN, William B. et Julia KUHLMAN (2012), « Leopold Pfaundler and the Origin of the Kinetic Theory of Chemical Reactions », *Bull. Hist. Chem.*, 37 (1), p. 29-41.
- JENSEN, William B. et Julia KUHLMANN (2011), « Introduction to the English Translation of " A Contribution to Chemical Statics" by Leopold Pfaundler », *Bull. Hist. Chem.* vol. 36, p. 85-86.
- KING, Christine (1981), « Experiments with Time : Progress and Problems in the Development of Chemical Kinetics », *Ambix*, 28, p. 70-82.
- KLEIN, Ursula (1994), « Origin of the Concept of Chemical Compound », *Science in context*, 7, 2, p. 163-204.
- (1995), « E.F. Geoffroy's Table of Different "Rapports" observed between Different Chemical Substances-A Reinterpretation », *Ambix*, vol. 42, July (Part 2), p. 79-100.
- (1996), « The Chemical Workshop Tradition and the Experimental Practice. Discontinuities within Continuities », *Science in context*, 9, 3, p. 251-287.
- (2003), *Experiments, Models, Paper Tools*, Stanford, Stanford University Press.
- (2008), « The Laboratory Challenge. Some Revisions of the Standard View of Early Modern Experimentation », *Isis*, vol. 99, n°4, p. 769-782.
- KLEIN, Ursula et Wolfgang LEFÈVRE (2007), *Materials in Eighteenth-Century Science : A Historical Ontology*, Cambridge, London, MIT Press.
- KNITTEL, Fabien et Laurent ROLLET (2016), « Louis Grandeau (1834-1911) », in : *Les enseignants de La Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts-Dictionnaire biographique (1854-1918)*, ed. Laurent ROLLET et al., Nancy, PUN-Éditions universitaire de Lorraine, p. 260-264.
- KOUNELIS, Catherine (1994), « Heurs et malheurs de la chimie. La réforme des années 1880 », in : *La formation polytechnicienne 1794-1994*, dir. Bruno BELHOSTE, Amy DAHAN-DALMEDICO et Antoine PICON, Paris, Dunod, p. 246-264.
- KOYRÉ, Alexandre (1966), *Études galiléennes*, 2^e éd., Paris, Hermann.
- KUBINGA, Henk (2002), *L'histoire du concept de « molécule »*, 3 t., Paris, Springer-Verlag France.
- KUHN, S. Thomas (1962 (ed. 1970, trad. 1983)), *La structure des révolutions scientifiques*, trad. par Laure MEYER, 2^e éd., Paris, Flammarion (Ouvrage original publié en 1962 sous le titre *The Structure of Scientific Revolutions*, The University of Chicago Press).
- (1977 (trad. 1990)), *La tension essentielle, tradition et changement dans les sciences*, trad. par Michel BIEZUNSKI et al., Paris, Gallimard (Ouvrage original publié en 1977 sous le titre *The Essential Tension - Selected Studies in Scientific Tradition and Change*).
- LAIDLER, Keith J. (1985a), « Chemical Kinetics and the Origin of Physical Chemistry », *Archive For History of Exact Sciences*, 21, II, vol. 32 (1), p. 43-75.
- (1985b), « René Marcelin (1885-1914), a short-lived genius of chemical kinetics. », *Journal of Chemical Education*, 62(11), p. 1012-1014.
- LAMY, Denis (2008), « Claude Auguste Lamy (1820-1878) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 303-307.

- LASZLO, Pierre (1993), *La parole des choses, Le langage de la chimie*, Paris, Hermann.
- (2002), « Tools, Instruments and Concepts : the Influence of the Second Chemical Revolution », in : *From Classical to Modern Chemistry- The Instrumental Revolution*, ed. Peter J.T. MORRIS, London, Royal Society of Chemistry.
- LATOUR, Bruno et Steve WOOLGAR (1979 (ed. 1986, trad. 1996)), *La vie de laboratoire. La production des faits scientifiques*, trad. par Michel BIEZUNSKY, 4^e éd., Paris, La découverte (Ouvrage original publié en 1979 sous le titre *Laboratory Life. The Construction of Scientific Facts*, Cambridge University Press).
- LATTES, Armand (2012), « Paul Sabatier, prix nobel de chimie 1912 : un universitaire régionaliste et chercheur de talent », *L'actualité chimique*, oct-nov, p. 8-18.
- LE GARS, Stéphane (2007), « L'émergence de l'astronomie physique en France (1860-1914) : acteurs et pratiques », thèse de doct., Université de Nantes.
- LE MEUR, Laurent (2010), *Quand la chimie industrielle croise la chimie minérale. Louis Hackspill (1880-1963)*, Université de Nantes, Centre François Viète, Mémoire présenté pour l'obtention du Master II Histoire des sciences et des techniques.
- (2016a), « Appareils et développements des faits de dissociation chimique par voie sèche entre 1857 et 1900 », in : *À quoi servent les instruments scientifiques ? Réflexions et études de cas sur les rôles et les fonctions des instruments dans la pratique scientifique*, coord. Jérôme FATET, Presses universitaires de Limoges, p. 133-171.
- (2016b), « Les écoles des mines et la constitution de la mécanique chimique », in : *Entre technique et gestion- Une histoire des « ingénieurs civils des mines » (XIX^{ème}-XX^{ème} siècles)*, dir. Marco BERTILORENZI, Jean-Philippe PASSAQUI et Anne-Françoise GARÇON, Paris, Presse des Mines, p. 369-382.
- (2016c), « Paul Thiébaud Müller (1863-1933) », in : *Les enseignants de La Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts-Dictionnaire biographique (1854-1918)*, ed. Laurent ROLLET et al., Nancy, PUN-Éditions universitaire de Lorraine, p. 418-423.
- LE ROUX, Muriel (2015), « From Science to Industry : The Sites of Aluminium in France from the Nineteenth to the Twentieth Century », *Ambix*, Vol. 62, n°2, May 2015, p. 114-137.
- LECLERCQ, Loïc (2009), « La chimie française vers les mécanismes réactionnels (1800-1930) », *L'actualité chimique*, 329, avril, p. 42-50.
- LEMERCIER, Claire et Claire ZALC (2008), *Méthodes quantitatives pour l'historien*, Paris, La découverte.
- LEPRIEUR, François (1979), « La formation des chimistes français au XIX^e siècle », *La recherche*, 102, Juillet-août, p. 732-740.
- LEPRIEUR, François et Pierre PAPON (1979), « Synthetic Dyestuffs : The Relations between Academic Chemistry and the Chemical Industry in Nineteenth-Century France », *Minerva*, 17, p. 197-224.
- LESTEL, Laurence, dir. (2008a), *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, Paris, EDP sciences.
- (2008b), « Rodolphe Engel (1850-1916) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 187-191.
- (2008c), « Une Société fière de son histoire (1857-2007) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. XI-XVII.

- LETTÉ, Michel (1999), « Henry Le Chatelier (1850-1936) et la constitution d'une science industrielle : un modèle pour l'organisation rationnelle des relations entre la science et l'industrie au tournant des 19èmes et 20èmes siècles, 1880-1914 », thèse de doct., Paris EHESS.
- LETTÉ, Michel (2004), *Henri Le Chatelier (1850-1936) ou la science appliquée à l'industrie*, Presses universitaires de Rennes.
- LEVERE, Trevor L. (2000), « Measuring Gases and Measuring Goodness », in : *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 105-137.
- LICOPPE, Christian (1996), *La formation de la pratique scientifique : le discours de l'expérience en France et en Angleterre, 1630-1820*, Paris, La découverte.
- LOCQUENEUX, Robert (2009), *Histoire de la thermodynamique classique de Sadi Carnot à Gibbs*, Paris, Belin.
- LUND, E. W. (1965), « Guldberg and Waage and the Law of Mass Action », *Journal of Chemical Education*, 42 (10), p. 548.
- MAC DONALD, Donald (1982), *A History of Platinum and its Allied Metals*, Johnson Matthey Plc.
- MÉDARD, Louis et Henri TACHOIRE (1994), *Histoire de la thermochimie*, Publications de l'Université de Provence.
- MÉTIVIER-PIGNON, Hélène (2009), *Alfred Ditte, dans l'ombre de Sainte-Claire Deville*, Université de Nantes, Centre François Viète, Mémoire présenté pour l'obtention du Master II Histoire des sciences et des techniques.
- MOREAU, Richard (2010), *Pasteur et Besançon, naissance d'un génie*, Paris, L'Harmattan.
- MORELL, J.-B. (1972), « The Chemist Breeders : the Research Schools of Liebig and Thomas Thomson », *Ambix*, vol. XIX, Part I, p. 2-46.
- MYSELS, Karol J. (1986), « René Marcelin : experimenter and surface scientist. », *Journal of Chemical Education*, 63(9), p. 740.
- NYE, Mary Jo (1986), *Science in the Provinces : Scientific Communities and Provincial Leadership in France, 1860/1930*, Berkeley, Los Angeles, London, University of California Press.
- (1993a), *From Chemical Philosophy to Theoretical Chemistry. Dynamics of Matter and Dynamics of Disciplines : 1800-1950*, Berkeley, University of California Press.
- (1993b), « National Styles? French and English Chemistry in the Nineteenth and Early Twentieth Centuries », *Osiris*, 8, p. 30-49.
- PAQUOT, Catherine (1986), « Le chimiste Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1818–1881), sa vie, son œuvre », thèse de doct., Paris EHESS.
- (1999), « Quand l'aluminium était un métal rare », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, vol. 93, juillet-août-septembre, p. 1161-1172.
- (2004), « Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, l'homme et le savant », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, 32-33, p. 51-72.
- (2005), *Henri Sainte-Claire Deville chimie, recherche et industrie*, Paris, Vuibert.
- PARTINGTON, J.R. (1937 (ed. 1960)), *A short History of Chemistry*, 3^e éd., London, London Macmillan et Co LTD.
- PAUL, Harry W. (1980), « Appolo Courts the Vulcans : the Applied Science Institutes in Nineteenth Century French Science Faculties », in : *The Organization of Science and Technology*

- in France 1808-1914*, ed. Robert FOX et Georges WEISZ, Paris et Cambridge, Maison des sciences de l'homme et Cambridge University Press, p. 155-181.
- PERROT, Roger (1974), « Sainte-Claire Deville, illustre chimiste et restaurateur de la Faculté des Sciences de Besançon », *Procès-verbaux et mémoires de l'Académie des sciences, Belles-lettres et Arts de Besançon*, Vol. 180, p. 5-27.
- PETIT, Axel (2013), « Histoire du concept d'ion au XIX^e siècle », thèse de doct., Université de Nantes.
- PHILLIBERT, Jean (2002), « Loi d'Arrhénius et activation thermique », *publié en ligne sur le site Multimedia Resource Centre for Materials Science Education*, URL : e-materials.ensiacet.fr/domains/d03/files/arrhenius.rtf (visité le 01/03/2014).
- PICARD, Emmanuelle (2009), « L'histoire de l'enseignement supérieur français. Pour une approche globale », *Histoire de l'éducation*, n°122-avril/juin, p. 11-33.
- PIGEARD-MICAULT, Nathalie (2008), « Charles Adolphe Wurtz (1817-1884) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 545-549.
- PIGEARD, Nathalie (2007), « Charles Adolphe Wurtz, doyen de l'Ecole de médecine de Paris (1866-1875) », thèse de doct., Université Paris X Nanterre.
- PLATEAU, Jean (2004), « Ce que l'aluminium doit à Henri Sainte-Claire Deville », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, 32-33, p. 29-50.
- POIRIER, Jean-Paul (2011), *Jean-Baptiste Biot (1774-1862), un savant méconnu*, Paris, Hermann, histoire des sciences.
- PROST, Antoine (1968), *L'enseignement en France 1800-1967*, 2^e éd., Paris, Armand Colin.
- RABIER, Christelle et Aurélien RUELLET (2009), « Les techniques de l'expérimentation. Entretien avec Simon Schaffer », *Tracés. Revue de sciences humaines*, 16, 2009/1, p. 265-281.
- REINHARDT, Carsten (2006), *Shifting and Rearranging. Physical Methods and the Transformation of Modern Chemistry*, Sagamore Beach, Science History Publications.
- RENAUX, Thierry (2004), « Sur les traces de Sainte-Claire Deville à l'ENS », *Cahiers d'histoire de l'aluminium*, 32-33, p. 87-94.
- ROCHAS, Michel (2005), « H. Peslin, ingénieur des Mines à Tarbes », *La Météorologie*, n°49, mai, p. 42-45.
- ROCKE, Alan J. (1984), *Chemical Atomism in the Nineteenth Century from Dalton to Cannizzaro*, Ohio State University Press.
- (2000), « Organic Analysis in Comparative Perspective : Liebig, Dumas and Berzelius, 1811-1837 », in : *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 273-310.
- (2001), *Nationalizing Science : Adolphe Wurtz and the Battle for French Chemistry*, Cambridge, London, The MIT Press.
- ROLLET, Laurent et al., ed. (2016), *Les enseignants de La Faculté des sciences de Nancy et de ses instituts-Dictionnaire biographique (1854-1918)*, Nancy, PUN-Éditions universitaire de Lorraine.
- ROSMORDUC, Jean (1984), « La découverte de la chiralité, de la polarisation rotatoire aux travaux de Pasteur sur la dissymétrie moléculaire », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n°667, octobre, p. 85-99.
- RUSSEL, Colin A. (2000), « Chemical Techniques in a Preelectronic Age : the Remarkable Apparatus of Edward Frankland », in : *Instruments and Experimentation in the History of*

- Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 311-334.
- SADOUN-GOUPIL, Michelle (1977), *Le chimiste Claude-Louis Berthollet (1748-1822)*, Paris, Librairie philosophique J. Vrin.
- SALOMON-BAYET, Claire (1978), *L'institution de la science et l'expérience du vivant*, Paris, Flammarion, coll. Science.
- SCOTT, E.L. (1970-1980), « Grove, William Robert », in : GILLISPIE, Charles C., *Dictionary of Scientific Biography*, t. 5-6, 16 t., New-York, Charles Scribner's Son, p. 559-561.
- SERVOS, John W. (1990), *Physical Chemistry from Ostwald to Pauling : the Making of a Science in America*, Princeton University Press.
- SHAPIN, Steven (1996 (trad. 1998)), *La révolution scientifique*, trad. par Claire LARSONNEUR, Paris, Flammarion, nouvelle bibliothèque scientifique (Ouvrage original publié en 1996 sous le titre *The Scientific Revolution*, The University of Chicago Press).
- SHAPIN, Steven et Simon SCHAFFER (1985 (trad. 1993)), *Leviathan et la pompe à air. Hobbes et Boyle entre science et politique*, trad. par Thierry PIÉLAT et Sylvie BARJANSKY, Paris, La Découverte (Ouvrage original publié en 1985 sous le titre *Leviathan and the Air-Pump : Hobbes, Boyle, and the Experimental Life*).
- SIBUM, H. Otto (1998), « Les gestes de la mesure. Joule, les pratiques de la brasserie et la science. », *Annales. Histoire, sciences sociales*, 53^{ème} année, n°4-5, p. 745-774.
- SMEATON, William A. (2000), « Platinum and Ground Glass : Some Innovations in Chemical Apparatus by Guyton de Morveau and Others », in : *Instruments and Experimentation in the History of Chemistry*, ed. Frederic L. HOLMES et Trevor H. LEVERE, Cambridge, London, The MIT Press, p. 211-238.
- SNELDERS, H.A.M (1971), « Scientiarum Historia : Tijdschrift voor de Geschiedenis van de Wetenschappen en de Geneeskunde », vol. 13, issue 1, p. 185-197.
- SOLER, Léna (2009), *Introduction à l'épistémologie*, 2^e éd., Paris, Ellipse.
- SOULU, Frédéric (2016), « Développement de l'astronomie française en Algérie (1830-1938). Astronomie de province ou astronomie coloniale ? », thèse de doct., Université de Nantes.
- SOUSSAN, Gabriel (2000), « Histoire d'une pharmacie bicentenaire à fécamp ou de Pierre-Jules Trocques à Pierre-Gilles Soussan », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 88^e année, n°326, p. 253-262.
- STEINLE, Friedrich (2009), « Scientific Change and Empirical Concepts », *Centaurus*, 51, p. 305-313.
- STENGERS, Isabelle (1989), « L'affinité ambiguë : le rêve newtonien du XVIII^e siècle », in : *Éléments d'histoire des sciences*, dir. Michel SERRES, Paris, Bordas culture, p. 297-319.
- TEISSIER, Pierre (2007), « L'émergence de la chimie du solide en France (1950-2000). De la formation d'une communauté à sa dispersion », thèse de doct., Université Paris X Nanterre.
- TOMIC, Sacha (2008), « Émile Jungfleisch (1839-1916) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 289-292.
- (2010), *Aux origines de la chimie organique, méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*, Rennes, Presses universitaires de Rennes.
- (2011), « Le cadre matériel des cours de chimie dans l'enseignement supérieur à Paris au XIX^e siècle », *Histoire de l'éducation*, 130, p. 57-83.
- TRON, Hélène (1996), « L'enseignement de la chimie à l'École polytechnique 1794-1805 : les années fastes », *Bull. de la Sabix (la pagination n'est pas la même sur le document en ligne*

- et sur le document papier*), 15, URL : <http://sabix.revues.org/783> (visité le 18/02/2014).
- TURNER, Gerard L'Estrange (1983), *Nineteenth-Century Scientific Instruments*, London, Berkeley (Cal.)
- USSELMAN, Melvyn et al. (2005), « Restaging Liebig : A Study in the Replication of Experiments », *Annals of science*, vol. 62, n°1, p. 1-55.
- VAN HELDEN, Albert et Thomas L. HANKINS (1994), « Introduction : Instruments in the history of science », *Osiris*, 2nd series, vol. 9, p. 1-6.
- VAN TIGGELEN, Brigitte (2004), *Chimie et chimistes de Belgique*, Labor Education.
- VIEL, Claude (2002), « Le laboratoire et les instruments de chimie, du XVIIe siècle à la seconde moitié du XIXe siècle », *Revue d'histoire de la pharmacie*, 90^{ème} année, n°333, p. 7-30.
- (2008), « Henri Moissan (1852-1907) », in : *150 ans de chimie en France avec les présidents de la SFC*, dir. Laurence LESTEL, Paris, EDP sciences, p. 381-386.
- WAQUET, Françoise (2015), *L'ordre matériel du savoir*, Paris, CNRS éditions.
- WILLIOT, Jean-Pierre (1988), « Un exemple de recherche industrielle au XIXe siècle : l'usine expérimentale de la Compagnie parisienne du gaz, 1860-1905 », *Culture technique*, n°18, p. 273-278.
- WISNIAK, Jaime (2004), « Henri Etienne Sainte-Claire Deville : a Physician Turned Metallurgist », *Journal of Material Engineering and Performance*, 13(2), April, p. 117-128.
- (2007), « Philippe-Auguste Guye », *Revista CENIC ciencias quimicas*, vol. 38, n°3, p. 415-422.
- (2010), « Pierre-Antoine Favre », *Revista CENIC Ciencias Quimicas*, vol. 41, n°2, mayo, agosto, p. 131-143.
- (2013a), « Auguste André Thomas Cahours », *Educ. Quim.*, 24 (4), p. 451-460.
- (2013b), « Thomas Graham. I. Contributions to Thermodynamics, Chemistry, and the Occlusion of Gases », *Educ. Quim.*, 23 (3), p. 316-325.
- (2014a), « Four Brilliant students of Henri Sainte-Claire Deville 2. Louis Joseph Troost. », *Educ. Quim.*, 25(2), p. 113-121.
- (2014b), « Four Brilliant Students of Henri Sainte-Claire Deville 3. Paul Gabriel Hautefeuille », *Educ. Quim.*, 25(E1), p. 258-266.
- (2014c), « Four Brilliant students of Henri Sainte-Claire Deville 4. Alfred Ditte. », *Educ. Quim.*, 25(5), p. 455-463.
- (2014d), « Four Brilliant students of Henri Sainte-Claire Deville 4. Henri Jules Debray. », *Educ. Quim.*, 25(1), p. 62-70.
- WOJTKOWIAK, Bruno (1988), *Histoire de la chimie*, Paris, Tec et doc.
- ZAMBELLI, Stephano (2012), « Chemical kinetics, an historical introduction », in : *Chemikal kinetiks*, ed. Vivek PATEL, InTech, p. 1-27, URL : <https://www.intechopen.com/books/chemical-kinetics>.

H.2.2 Sites internet

- AURENCHE, Marie-Laure (2012), *L'invention des magazines illustrés au XIX^e siècle, d'après la correspondance générale d'Édouard Charton (1824-1890)*, Médias 19, Publications, Guillaume Pinson (dir.), La lettre et la presse : poétique de l'intime et culture médiatique, La lettre

- comme laboratoire, mis à jour le : 20/04/2012, URL : <http://www.medias19.org/index.php?id=331>.
- BLONDEL, Christine et Bertrand WOLFF (p. d.), *Parcours pédagogique*, Ampère et l'histoire de l'électricité, URL : <http://www.ampere.cnrs.fr/parcourspedagogique/zoom/faraday/index.php>.
- BORVON, Gérard (2014), *Hertz et la découverte des ondes électromagnétiques*, Le blog d'histoire des sciences, URL : <http://histoires-de-sciences.over-blog.fr/2014/02/hertz-et-la-d%C3%A9couverte-des-ondes-%C3%A9lectromagn%C3%A9tiques.html>.
- Digesteur ou marmite de Papin* (p. d.), Amis du Musée Scientifique du Lycée Louis Legrand, URL : http://musee.louislegrand.org/index.php?option=com_content&view=article&id=123:the3-3&catid=15:thermodynamique&Itemid=21:.
- Edward Armand Guggenheim, 1901-1970* (p. d.), The Royal Society, Biographical Memoirs of Fellows of the Royal society, URL : <http://rsbm.royalsocietypublishing.org/content/roybiogmem/17/303>.
- Engel Rodolphe (1850-1916)* (p. d.), La médecine hospitalo-universitaire à Nancy depuis 1872, URL : http://www.professeurs-medecine-nancy.fr/Engel_R.htm.
- Eugène Panon Desbassayns de Richemont* (p. d.), Geneanet, URL : <http://gw.geneanet.org/eneuville?lang=fr%5C&p=eugene%5C&n=panon+desbassayns+de+richemont>.
- GALLON, Benjamin et Dominique BERNARD (p. d.), *Histoire de la chimie à la Faculté des sciences de Rennes*, Université de Rennes 1, page culture scientifique et technique.
- Histoire de la médecine-Bibliothèque numérique Medic@* (p. d.), BIU Sante, URL : <http://www.biusante.parisdescartes.fr/histoire/medica/index.php>.
- Historique, l'origine du mot eau de Javel* (p. d.), Eau de Javel, URL : <http://www.eaudejavel.fr/histoire.html>.
- Keith James Laidler, A pioneer in the field of chemical kinetics and activated-complex theory* (p. d.), Site canadien science.ca, URL : <http://www.science.ca/scientists/scientistprofile.php?pID=187&-lang=en>.
- L'aimable faubourien, Blog dédié aux années 1814-1875 sous tous leurs aspects : politiques, économiques, sociaux, culturels...* (2010), URL : <http://aimable-faubourien.blogspot.fr/2010/08/quand-le-petrole-remplacera-la-houille.html>.
- L'histoire méconnue de l'industrie belge du zinc* (p. d.), Site de l'université de Liège, URL : http://culture.uliege.be/jcms/prod_1084863/fr/1-histoire-meconnue-de-l-industrie-belge-du-zinc.
- L'Empire de la Physique* (p. d.), Association de Sauvegarde et d'Étude des Instruments Scientifiques et Techniques de l'Enseignement (Conseil des musées de Poitou-Charentes) pour l'exposition « Physique impériale », URL : <http://www.alienor.org/bibliotheque/EmpirePhysique/pdf/LivreGlobal.pdf>.
- La famille polytechnicienne* (p. d.), Catalogue des bibliothèques de l'École Polytechnique et de l'Institut d'Optique, URL : <https://bibli-aleph.polytechnique.fr/F/DHRUT4V1K4NPJ6SGE7UBGXVUPBHYL168JSM279LEC4LKVSYT87-35208?>

func=find-b&request=DE+MONDESIR&find_code=WPE&adjacent=N&local_base=bcxc2&x=46&y=9.

La période Gosse 1849-1878 (p. d.), Site de la ville de Bayeux, URL : <http://www.tapisserie-bayeux.com/index.php?id=346>.

Lampes à souder (p. d.), Site du collectionneur de lampes à souder, URL : <http://lampes.a.souder.free.fr/paquelin1.htm>.

MICHEL, Jean-Marie (p. d.[a]), *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France, Les charbonnages de France- Annexe : la houille*, Société chimique de France, URL : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/c_6_000_000.vfx2_sav.pdf.

— (p. d.[b]), *Contribution à l'histoire industrielle des polymères en France, Rhône-Poulenc (SCUR-SUCRP)*, Société chimique de France, URL : www.societechimiquedefrance.fr/IMG/pdf/c_1_000_000.vfx2_sav.pdf.

MILCENT, Pierre-Yves (2016), *Léon Joulin, inventeur discret de la protohistoire toulousaine*, Encyclopédie de protohistoire en Midi-Pyrénées-Laboratoire TRACES de l'Université Jean Jaurès de Toulouse, URL : <http://epmp.huma-num.fr/leon-joulin-inventeur-discret-de-la-protohistoire-toulousaine/>.

O. *Theodore Benfey* (p. d.), Science History Institute, Center for oral history, URL : <https://oh.sciencehistory.org/oral-histories/benfey-o-theodor>.

PETIT, Axel et Dominique BERNARD (2008), *La physique et les physiciens à la Faculté des sciences de Rennes de 1840 à 1939*, Université de Rennes 1, page culture scientifique et technique, URL : <http://cst.univ-rennes1.fr/themes/lieuxCulture/Histoire+des+Collections/>.

Repères chronologiques sur l'aluminium (IHA) (p. d.), Institut pour l'Histoire de l'Aluminium, URL : <http://www.histalu.org/laluminium/reperes-chronologiques/>.

Schloesing Jean Jacques Théophile (p. d.), Comité des travaux scientifiques et historiques, URL : <http://cths.fr/an/savant.php?id=110668>.

SCHOLZ, Birgit (2011), *Leopold von Pebal*, Litteratur und Theatersoziologie- Uni Graz, URL : http://lithes.uni-graz.at/handbuch/pebal_leopold_von.html.

SEIGNEURIN, Laurent (2004), *Salindres, berceau de l'aluminium*, Ville de Salindres (l'auteur est Ingénieur-docteur, ancien chef de laboratoire de recherches de l'usine de Salindres), URL : http://www.ville-salindres.fr/porte_documents/berceau_aluminium.pdf.

Société d'histoire de la pharmacie (p. d.), Site de la SHP, URL : <https://www.shp-asso.org/>.

VÉRON, M (1952), *Deux grands centraux thermiciens : Léonce Thomas (1812-1870) et Charles Rozsak (1882-1829)-Revue 6 janvier 1952*, Association des Centraliens-Bibliothèque Centrale Histoire, URL : <http://archives-histoire.centraliens.net/pdfs/revues/rev6.pdf>.

Glossaire des notions

acétylène

Molécule de formule $\text{CH}\equiv\text{CH}$. 195, 214, 223

acide (définition au début du XIX^e siècle)

Substance capable de donner un sel neutre par réaction avec une base*¹. 215, 216

acide carbonique

Dioxyde de carbone. 93, 142

acide carboxylique

Acide organique dont la molécule comporte un groupe : $\text{—CO}_2\text{H}$. 219

acide monobasique (XIX^e siècle)

Acide ne pouvant former qu'un seul sel avec un métal². 48

acide nitrique anhydre

Corps obtenu par élimination d'une molécule d'eau de deux molécule d'acide nitrique HNO_3 . La formule actuelle est N_2O_5 . En 1849, Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE le note AzO_5 dans le système des équivalents chimiques*. 48, 101

action des masses

Principe exposé par BERTHOLLET dans le traité *La statique chimique* en 1803 indiquant que les forces tendant à faire réagir entre elles des substances chimiques dépendent d'une grandeur qu'il appelle la masse chimique*. Dénomination reprise par les norvégiens Cato Maximilian GULDBERG et Peter WAAGE en 1864 avec une modification de la signification (voir loi d'action des masses*). 36, 52, 93–95, 104, 155, 164, 216, 237, 368, 487

affinité chimique avant le XVIII^e siècle

Avant le XVIII^e siècle, depuis l'Antiquité puis pendant le Moyen-âge et dans les doctrines alchimiques précédant le XVI^e siècle le terme désigne essentiellement une aptitude de deux substances à réagir en raison de leur ressemblance³. On retrouve la notion d'« affinité-ressemblance » dans diverses doctrines métallurgiques, iatrochimiques et chimiques du XVI^e siècle et du début du XVII^e siècle avec parfois l'idée de sélectivité et de potentialité⁴. Chez les philosophes mécanistes et corpusculaires du XVII^e siècle,

1. FRANCKOWIAK 2002, p. 501.

2. GERNEZ 1894, p. 7-8.

3. L'affinité chimique a fait l'objet d'une thèse par Michelle GOUPIL. Le concept est analysé du XVI^e siècle jusqu'aux travaux de Théophile DE DONDER (1872–1957) de 1922. Sur l'origine du terme voir : [GOUPIL 1986, p. 19]. Voir aussi : [GOUPIL 1991].

4. GOUPIL 1986, p. 22-37.

comme Nicolas LEMERY (1645–1715), disciple de René DESCARTES (1596–1650), ou Robert BOYLE, l'affinité est peu considérée car l'explication des transformations chimiques est fondée sur la forme et le mouvement des particules. Le terme conserve cependant son usage même chez les chimistes qui adhèrent aux idées mécanistes⁵. 16, 114

affinité chimique dans les travaux de NEWTON (début du XVIII^e siècle)

Avec Isaac NEWTON au début du XVIII^e siècle, l'affinité prend le sens d'une attraction entre particules⁶. 114

affinité chimique dans les travaux de STAHL (fin XVII^e siècle, début XVIII^e siècle)

Pour Georg Ernst STAHL, l'affinité entre corps est due à leurs similitudes, notamment aux principes* qu'ils ont en commun⁷. 114

affinité élective de BERGMAN (fin du XVIII^e siècle)

Selon Tobern BERGMAN, chimiste suédois, capacité de chaque corps à se combiner à un autre corps par attraction. Les affinités pour les déplacements simples* sont différentes de celles pour les déplacements doubles* et la voie humide est distinguée de la voie sèche (voir l'annexe A.1). 14, 49, 82, 95, 113, 114, 119, 153, 265, 360, 415, 490, 496

affinité électrique (début du XIX^e siècle)

Entre 1800 et 1820 plusieurs théories dues notamment à Jöns Jacob BERZELIUS, Humphry DAVY, Michael FARADAY, André-Marie AMPÈRE et Hans-Christian OERSTED (1777–1851) cherchent à décrire l'affinité comme une attraction électrique entre corps de polarités électriques différentes⁸. 115, 118, 217, 230

affinité thermodynamique de DE DONDER

Grandeur d'état thermodynamique définie par Théophile DE DONDER en 1922 à partir des travaux de GIBBS et DUHEM permettant de prévoir le sens d'évolution d'une réaction chimique⁹. 14

affinités quiescente et divellente (fin du XVIII^e siècle)

Concepts permettant d'interpréter les réactions de double décomposition¹⁰ : des forces, les « affinités quiescentes » tendent à conserver les corps dans leur état et d'autres, les « affinités divellentes », tendent à en former de nouveaux. Elles sont représentées par une symbolique graphique à base de schémas en accolades¹¹. 114

air (XVIII^e siècle)

Dans les travaux de chimie pneumatique du XVIII^e siècle, les corps gazeux sont considérés comme des *airs* de pureté variable¹². La description en terme d'état physique ne

5. *Ibid.*, p. 39-66.

6. [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 66-69]. Voir aussi : [GOUPIL 1986, p. 73-84].

7. Pour plus de détails sur la doctrine chimique de STAHL, voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 79] ; particulièrement sur l'affinité : [GOUPIL 1986, p. 96-99].

8. Pour plus de détails, voir : [PETIT 2013, p. sqq. 46], [PARTINGTON 1937 (ed. 1960), p. 190-200], [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 143-147], [GOUPIL 1986, p. 269], [GOUPIL 1991, p. 207-235], [ANTZOULATOS 2016, p. 53-56].

9. Pour les détails mathématiques et historiques, voir : [GOUPIL 1986, p. 384].

10. Ces termes sont définis après des travaux visant à quantifier l'affinité à la fin du XVIII^e siècle [*ibid.*, p. 236-249], [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 93].

11. Imaginés par BERGMAN puis repris par GUYTON DE MORVEAU pour les affinités quiescentes et divellentes [GOUPIL 1986, p. 194, 241, 247].

12. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. sqq. 106].

sera faite qu'à la fin du XVIII^e siècle (voir [gaz*](#)). 46, 487, 491

alcaloïde

Désigne à partir des années 1820 le principe actif de végétaux toxiques. Un alcaloïde est en général une substance azotée. Le nom provient de son caractère basique¹³. 183, 184

allotropie

Faculté d'un corps simple à exister sous différentes formes cristallines ou moléculaires. Le terme est dû à BERZELIUS en 1841 et s'est distingué ultérieurement de celui d'[isomérisation*](#) et de [polymorphisme*](#)¹⁴. 277, 317, 496

amide

Corps organique contenant un atome d'azote lié à 1, 2 ou 3 groupes $\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{R} \end{array}$. 203

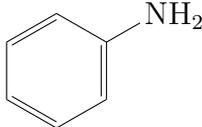
amine

Corps organique formé de un à trois radicaux hydrocarbonés sur un atome d'azote. 175, 203, 485

amylène

Molécule isomère du pentène appelée en nomenclature actuelle, 2-méthylbut-2-ène. 211, 214, 223, 224

aniline

[Amine*](#) comportant un cycle carboné aromatique de formule . 175, 176, 310

atome au sens de LAURENT

Auguste LAURENT propose en 1846 d'appeler atome la plus petite quantité d'un élément qui peut exister dans un composé¹⁵. 156

atome au sens de WURTZ

Définition donnée en 1863 : « plus petite quantité d'un élément qui puisse exister dans un corps composé, comme masse indivisible par les forces chimiques »¹⁶. 156

atome chimique

Terme utilisé par Jean-Baptiste DUMAS à partir de 1828 pour désigner une particule qui pourrait être obtenue à partir de la séparation d'un [atome physique*](#) par des forces chimiques¹⁷. Pour lui la [loi d'AVOGADRO*](#) n'est pas applicable aux [atomes chimiques*](#)¹⁸. La distinction de DUMAS entre atomes « chimique » et « physique » peut être considérée comme un lointain ancêtre de la différence actuelle entre atome et molécule¹⁹. 100, 207, 485

13. TOMIC 2010, p. 157-158.

14. KUBINGA 2002, p. 997, t. 2.

15. ROCKE 1984, p. 207.

16. voir : [WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 39].

17. Voir les *Leçons de philosophie chimique professées au Collège de France* en 1836 [DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 287].

18. *Ibid.*, p. 291.

19. ROCKE 1984, p. 115.

atome composé

Dans le système de John DALTON²⁰, désigne la particule ultime d'un corps composé²¹. 100

atome physique

Terme utilisé par Jean-Baptiste DUMAS à partir de 1828 pour désigner une particule qui ne peut pas être coupée par des forces physiques mais uniquement par des forces chimiques²². 100, 207, 485

atome simple

Dans le système de John DALTON (1766–1844)²³, désigne la particule ultime d'un corps simple, ou **élément*** au sens de LAVOISIER²⁴. 100

atomicité

Terme proposé en 1859 par KEKULÉ pour désigner la capacité de chaque atome à se lier à un certain nombre d'autres atomes, notamment l'hydrogène. Aussi appelé « capacité de saturation ». Le mot a ensuite été remplacé par **valence***²⁵. 100, 202, 498

base (définition au début du XIX^e siècle)

Substance qui, par réaction avec un acide, donne un sel neutre²⁶. 215, 216, 219, 483

bauxite

Roche à forte teneur en alumine (Al₂O₃) découverte en 1821 par le professeur des Mines Pierre BERTHIER aux environs des Baux-de-Provence. 65

blende

Minerai de zinc comportant principalement du sulfure de zinc. 77

calamine

Minerai contenant du zinc. 77

calorique

Jusqu'aux travaux sur l'équivalence entre le travail et la chaleur des années 1840, le calorique est considéré comme un fluide. Le concept remonte aux travaux de Joseph BLACK de la deuxième moitié du XVIII^e siècle qui a également introduit le « coefficient de capacité pour la chaleur » permettant de déterminer le calorique nécessaire à la modification de température d'un corps²⁷. Utilisé par LAVOISIER pour expliquer les états de la matière. Également utilisé comme fluide impondérable dans les réflexions sur les machines à vapeur de Nicolas Léonard Sadi CARNOT (années 1820). A la fin du XVIII^e siècle et au début du XIX^e siècle, quelques autres savants pensent cependant que

20. Paru dans *New System of Chemical Philosophy* à partir de 1808.

21. KUBINGA 2002, p. 732, t. 2.

22. Voir les *Leçons de philosophie chimique professées au Collège de France* en 1836 DUMAS 1836 (ed. 1878), p. 287 et [ROCKE 1984, p. 115-116].

23. Paru dans *New System of Chemical Philosophy* à partir de 1808.

24. KUBINGA 2002, p. 732, t. 2.

25. *Ibid.*, p. 697, sqq. 783.

26. FRANCKOWIAK 2002, p. 501.

27. Pour un résumé de ces étapes historique voir : [LOCQUENEUX 2009, p. 16-17].

la chaleur n'est que le résultat des mouvements de molécules de la matière²⁸. 96, 109, 499

calorique latent ou chaleur latente

Le **calorique*** (ou chaleur) latent(e) est absorbé(e) ou relâché(e) par un corps lors d'un changement d'état sans modification de la température, comme la fusion par exemple. Il est défini dans les travaux de Joseph BLACK de la deuxième moitié du XVIII^e siècle²⁹. 487

cémentation

En métallurgie, opération de carburation du fer ou de l'acier. Historiquement, elle permettait d'obtenir des aciers à partir du fer produit en bas-fourneau. Dans la métallurgie du XIX^e siècle, elle permet de modifier les propriétés de dureté des aciers en étant éventuellement suivie d'une trempe et d'un revenu. 348

chaleur latente

Voir **calorique latent***. 116, 119

chaux hydraulique

Mélange de calcaire (carbonate de calcium) et d'argiles (au moins 10 à 12 %). Peut contenir aussi du carbonate de magnésium. 52, 89

chimie pneumatique

Désigne au XVIII^e siècle la chimie des **airs*** (voir l'annexe B). 46, 401

chlorhydrate d'ammoniac

Synonyme de chlorure d'ammonium (NH₄Cl). Dans cette terminologie, un chlorhydrate correspond à l'association de l'acide chlorhydrique (HCl) avec un autre corps (par exemple l'ammoniac) par analogie avec un *hydrate* correspondant à l'association d'une molécule d'eau avec un autre corps (autre synonyme : hydrochlorate). 134

cinétique chimique

Terme utilisé progressivement à partir de la fin du XIX^e siècle, principalement par des chimistes allemands, pour désigner l'étude des vitesses de réaction. Par exemple, Walther Hermann NERNST l'utilise dans ses traités de chimie générale édités à partir de 1893. Pour lui, la « marche des réactions, c'est-à-dire la vitesse avec laquelle à un moment donné le système se rapproche de l'état d'équilibre » est gouvernée par une « loi fondamentale de la cinétique chimique »³⁰. Max BODENSTEIN l'utilise aussi en 1899³¹. Le terme se généralise ensuite à ce domaine de la chimie. Le français René MARCELIN propose dans sa thèse en 1914, *contribution à l'étude de la cinétique physico-chimique*³², d'établir les bases d'une « dynamique énergétique » afin d'être capable de traiter à la fois la statique et la cinétique physico-chimique, étude de la vitesse avec laquelle un équilibre est atteint. 310, 407

28. Ce point de vue plus minoritaire est exposé par LAVOISIER et LAPLACE dans le *mémoire sur la chaleur* de 1780. Voir : [ibid., p. 17]. Anouk BARBEROUSSE cite DAVY et Benjamin RUMFORD (1753–1814) [BARBEROUSSE 2002, p. 18].

29. LOCQUENEUX 2009, p. 16.

30. Exemple : [NERNST 1893 (ed. et trad. 1912), p. 8].

31. BODENSTEIN 1899.

32. MARCELIN 1914.

cohésion

Terme utilisé principalement par Claude-Louis BERTHOLLET à partir de 1803 pour désigner un groupe de forces assurant la cohésion de la matière et qui s'oppose aux forces de tendance à la combinaison chimique (voir [action des masses*](#) et [masse chimique*](#)). Au milieu du XIX^e siècle, la cohésion désigne plus explicitement ce qui maintient entre elles les [molécules intégrantes*](#) et explique donc les états physiques³³. [96](#), [119](#), [153](#), [489](#)

déliquescence

Phénomène d'absorption d'humidité de l'air par un sel. [275](#)

déplacement double

Ou encore *décomposition double*. Correspond à la fin du XVIII^e siècle et au XIX^e siècle à une transformation du type : $AB + CD = AC + BD$. [16](#), [114](#), [155](#), [215](#), [239](#), [244](#), [289](#), [302](#), [305](#), [324](#), [334](#), [415](#), [484](#)

déplacement simple

Correspond à la fin du XVIII^e siècle et au XIX^e siècle à une transformation du type : $AB + C = AC + B$. On dit que le corps C *déplace* le corps B de sa combinaison avec A. [16](#), [114](#), [215](#), [244](#), [305](#), [415](#), [484](#)

diffusion

Phénomène de transport de matière (ou de chaleur) tendant à uniformiser les concentrations (ou les températures). [130](#)

distillation réductive

Procédé métallurgique réalisant la réduction d'un minerai et la volatilisation du métal obtenu. Utilisé par exemple dans la métallurgie du zinc. [59](#)

distillation sèche

Procédé consistant à chauffer fortement un corps solide pour en extraire des composés liquides ou gazeux. [172](#), [180](#), [499](#)

docimasia

Selon la définition de Pierre BERTHIER en 1834, professeur à l'[EMP*](#), désigne les méthodes d'analyses des minéraux et des « substances que produisent les arts qui s'exercent sur les minéraux »³⁴. [49](#), [53](#), [54](#), [81](#), [82](#), [499](#)

dynamique chimique

Ce terme n'a pas de définition unique au XIX^e siècle. Il peut désigner premièrement l'étude des causes de la transformation chimique par analogie avec la dynamique newtonienne³⁵. Le *dynamisme* fait aussi référence à l'étude des [forces*](#) entendues dans un sens proche de l'énergie³⁶. Il est utilisé en 1850 par Alexander WILLIAMSON dans le

33. Voir par exemple : [H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE [1860d](#), p. 59].

34. BERTHIER [1834](#), p. 1.

35. Voir : [LOCQUENEUX [2009](#), p. 176]. E. ANTZOULATOS souligne à propos de BERTHELOT une acception proche: quantifier la facilité avec laquelle se produisent les transformations (donc en rechercher les causes) [ANTZOULATOS [2016](#), p. 263]. Il met en garde contre la polysémie du terme « dynamique » [[ibid.](#), p. 50, 124, 413].

36. Voir l'entrée [force*](#) et [[ibid.](#), p. 50-53].

sens des changements incessants non observables macroscopiquement³⁷. Il désigne enfin à la fin du XIX^e siècle l'étude du changement chimique par opposition à la **statique chimique***³⁸. 14, 226, 387, 495

efflorescence

Phénomène de libération de vapeur d'eau par un sel. 275, 281

effusion

Sortie d'un gaz par un petit orifice. 130

élément au sens de LAVOISIER

Pour LAVOISIER, le terme « élément » est synonyme de corps simple conçu comme terme ultime d'une décomposition chimique³⁹. 147, 225, 486, 491

endosmose

Nom donné par Henri DUTROCHET au passage de l'eau à travers une membrane séparant deux solutions de concentrations différentes. L'eau se dirige des faibles concentrations vers les fortes concentrations. Appelé *osmose* désormais⁴⁰. 128–130, 163

entropie

En reprenant les réflexions de CARNOT et CLAPEYRON, CLAUSIUS démontre en 1854 qu'au cours d'un cycle réversible la grandeur $\int \frac{\delta Q}{T}$ est nulle (δQ désigne la chaleur échangée par le fluide et T sa température), ce qui signifie que c'est aussi une grandeur d'état puisqu'elle ne subit aucune variation si le système revient à son état initial. L'entropie est alors définie comme une grandeur d'état de variation élémentaire $\frac{\delta Q}{T}$ pour une transformation réversible⁴¹. 117, 367, 368, 397

équilibre chimique dans la première moitié du XIX^e siècle

Par confrontation aux **loi des proportions définies*** et **loi des proportions multiples***, le terme d'équilibre prend au cours des années 1820 le sens d'une réaction incomplète dont la limite dépend des quantités de réactifs et des facteurs physiques mais pendant laquelle la production chimique s'est faite selon des proportions définies. 15, 217

équilibre chimique selon BERTHOLLET (1803)

Équilibre entre les forces de **cohésion*** et les forces de tendance à la combinaison, ces dernières étant déterminées par la **masse chimique***. Une fois équilibrées, ces forces déterminent un milieu chimique dont les proportions en chaque constituant dépendent des conditions physiques⁴². 96, 114, 187

équilibre chimique thermodynamique

Conception de l'équilibre chimique dérivée de l'équilibre liquide-vapeur d'un point de vue thermodynamique. Elle s'appuie d'abord sur une analogie formelle avec la **loi de CLAPEYRON *** à la fin des années 1860 puis sur des raisonnements basés sur l'entropie par le chimiste HORSTMANN au début des années 1870. 365, 368, 390

37. BENFEY 1963, p. 574.

38. Voir par exemple : [VAN'T HOFF 1898, p. , t. 3]. OSTWALD définit la dynamique à la fin du siècle comme la théorie de la progression des réactions chimiques et de l'équilibre chimique [LAIDLER 1985a, p. 44].

39. Voir : [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 147-148] et [KUBINGA 2002, p. 367].

40. COSTE 1866, p. 24-25.

41. La démarche est analysée en détails dans : [LOCQUENEUX 2009, p. 182-189].

42. [GOUPIL 1986, p. 256-259] et [ANTZOULATOS 2016, p. 20-21]. Il faut noter que BERTHOLLET utilise plutôt le terme de *partage*.

équilibre comme réaction limitée par l'action inverse

Manière d'envisager l'équilibre chimique comme deux réactions inverses se limitant réciproquement. À la fin des années 1850, l'idée désigne une opposition de forces. On la trouve à propos des « équilibres éthérés » et « pyrogénés » de BERTHELOT de 1860 et dans les raisonnements de GULDBERG et WAAGE entre 1864 et 1867 (voir l'entrée [loi d'action des masses*](#)). Le concept connaît une rupture à la fin des années 1860 en raison du succès de l'approche statistique de l'état gazeux et de l'idée d'[équilibre mobile*](#). L'opposition devient alors celle de deux réactions se déroulant à la même vitesse et non plus une opposition de forces. [187](#)

équilibre mobile

Selon le physicien suisse Charles-Eugène GUYE en 1912, idée formulée en 1791 par le physicien genevois Pierre PREVOST⁴³ consistant à considérer un équilibre observé à l'échelle d'un observateur humain comme le résultat de l'opposition entre deux flux microscopiques . [307](#), [489](#)

équivalent chimique

En raison de la difficulté à définir précisément les atomes dans la première moitié du XIX^e siècle, l'équivalent chimique est un nombre attribué à chaque corps simple représentant le rapport de la masse de ce corps à celle d'un corps de référence auquel il se combinerait. Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, les équivalentistes prennent généralement l'hydrogène comme référence. L'équivalent de l'hydrogène est donc 1, celui de l'oxygène, 8 (9 grammes d'eau étant obtenus avec 1 gramme d'hydrogène et 8 grammes d'oxygène) et celui de l'azote 14. L'équivalent du carbone est souvent pris égal à 6. Il subsiste néanmoins des difficultés pour le choix des équivalents, à l'origine, en complément de la [loi d'AVOGADRO *](#), des controverses sur les densités anormales⁴⁴. [48](#), [49](#), [425](#), [483](#)

état naissant

Cette expression désigne dans la chimie du XIX^e siècle l'état d'un gaz aux premiers moments de son dégagement, notamment quand il quitte une combinaison chimique. [157](#)

état sphéroïdal

Défini dans les années 1840 par le pharmacien BOUTIGNY à Évreux comme l'état pris par un liquide s'il est projeté sur une surface très chaude. Le nom vient de la forme sphérique prise (comme des billes de mercure sur le verre par exemple). Cet état particulier serait selon BOUTIGNY à l'origine des explosions de chaudière à vapeur. L'opération permettant de faire passer un corps à l'état sphéroïdal est la *caléfaction*⁴⁵. [109](#)

éthylène

Molécule de formule $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$. [173](#), [213](#), [223](#)

force au sens de NEWTON

Au sens d'Isaac NEWTON, et sur le modèle de la gravitation, une force correspond à une interaction entre deux corps . [114](#)

43. Dans le « Mémoire sur l'Équilibre du feu » [GUYE [1912](#)].

44. Système bien expliqué dans : [CAZENEUVE [1878](#), p. sqq. 83].

45. Voir [BOUTIGNY [1843](#)] et [BOUTIGNY [1844](#)].

force au sens d'énergie

Au début du XIX^e siècle, le terme « force » n'est presque pas utilisé en chimie au sens d'une force centrale newtonienne mais plutôt de celui d'une grandeur interconvertible, s'apparentant à la notion future *d'énergie*⁴⁶. 116, 488

force catalytique

Terme employé par BERZELIUS en 1839 au sens d'une force capable de réveiller des *affinités électives** latentes et donc de provoquer des réactions non observées habituellement à une température donnée⁴⁷. 116

force vitale

Concept rattaché au *vitalisme* (fin du XVIII^e siècle/début du XIX^e siècle) affirmant que les organismes vivants répondent à des lois non réductibles à la physique ou la chimie. La force vitale explique les mécanismes vitaux⁴⁸. 170

formule rationnelle

Formule chimique utilisée dans le cadre des théories dualistes du début du XIX^e siècle, notamment par BERZELIUS, consistant à représenter un corps organique comme l'association d'une partie électropositive et d'une partie électronégative⁴⁹. 213

gaz

Au XVII^e siècle, le terme « gas » dû à Jean-Baptiste VAN HELMONT (1579–1644) remplace celui d'« esprit » dont l'échappement brutal est capable d'endommager les appareils. Il désigne une substance incercible et invisible⁵⁰. Gaz et *air** ne désignent donc pas la même chose à la fin du XVII^e siècle. Les travaux de chimie pneumatique au cours du XVIII^e siècle conduisent à la définition progressive du gaz comme état de la matière au même titre que le solide ou le liquide⁵¹. À la fin du XVIII^e siècle, les gaz sont finalement pensés comme des corps différents les uns des autres et non plus comme des variantes de l'air atmosphérique, certains d'entre eux étant même des *élément**. 46, 485

gaz des marais

Méthane : CH₄. 174, 195

gaz oléfiant

Éthylène : C₂H₄. 174

glucinium

Ancien nom du béryllium. 255

glycérine

Autre nom : glycérol. Molécule organique à trois atomes de carbone et trois fonctions alcool (hydroxyles) : HO–H₂C–CHOH–CH₂–OH. Obtenu par saponification des triglycérides. 182, 219

46. Voir à ce sujet : [ANTZOULATOS 2016, p. 52-53].

47. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 271.

48. Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 186].

49. *Ibid.*, p. 229-230.

50. CROSLAND 2000, p. 80.

51. Voir : [*ibid.*, p. 86], [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 102].

glycol

Peut désigner soit les molécules comportant deux fonctions alcool (hydroxyles), soit l'éthane-diol $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$. [203](#)

goudron de houille

Résidu de la distillation de la houille. [175](#)

hydrate de potasse

Ancien synonyme de l'hydroxyde de potassium de formule actuelle KOH. On l'appelle aussi dans la première moitié du XIX^e siècle « hydrate de protoxide de potassium »⁵². [77](#)

isomère

Voir *isomérisation**. [277](#)

isomérisation

Correspond à l'existence de deux molécules différentes pour une même formule brute. Terme proposé par BERZELIUS en 1833⁵³. [228](#), [277](#), [485](#), [492](#), [496](#)

isoprène

Molécule de formule semi-développée $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ à la base de corps comme le caoutchouc ou d'autres corps organiques comme les huiles essentielles. [193](#)

loi d'action des masses

Loi énoncée sous des formes différentes entre 1864 et 1867 par Cato Maximilian GULDBERG et Peter WAAGE pour exprimer qu'un équilibre chimique est atteint lorsque les deux forces correspondant à deux réactions opposées se compensent. Le déterminant principal de ces forces est la concentration massique de chaque réactif ou produit, dénommée en 1867 *masse active**⁵⁴. [39](#), [237](#), [239](#), [245](#), [302](#), [345](#), [365](#), [396](#), [400](#), [483](#), [489](#)

loi d'AVOGADRO

Formulée en 1811 par Amedeo AVOGADRO et énoncée également par André-Marie AMPÈRE en 1814. Elle énonce que « dans les mêmes conditions de température et de pression, des volumes égaux de gaz différents contiennent le même nombre de molécules »⁵⁵. [73](#), [96](#), [97](#), [100](#), [149](#), [150](#), [156](#), [167](#), [206–208](#), [298](#), [369](#), [372](#), [375](#), [377](#), [378](#), [485](#), [490](#), [494](#), [495](#)

loi de BERTHOLLET

Proposées en 1803 dans le *traité de statique chimique* de BERTHOLLET pour qui les transformations chimiques sont en général incomplètes. Lorsqu'elles vont jusqu'à leur terme, c'est que l'équilibre de forces a été rompu, en raison de la grande force de cohésion d'un précipité (produit insoluble) ou de la « force expansive d'un produit volatil »

52. DUMAS [1828](#), p. 262, Tome 2.

53. KUBINGA [2002](#), p. 755, t. 2.

54. LUND [1965](#).

55. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS [1995](#), p. 158.

(la libération d'un gaz)⁵⁶. Les lois de BERTHOLLET indiquent donc finalement qu'un phénomène de précipité ou de dégazage rendent une réaction complète. Ne s'appliquant qu'aux dissolutions, elles sont liées à la chimie des sels et apportent un éclairage nouveau sur les réactions de double décomposition⁵⁷ en expliquant un grand nombre d'opérations des tables de BERGMAN⁵⁸. [96](#), [220](#), [343](#)

loi de BIOT

Loi exprimant que l'angle dont la direction de polarisation d'une lumière est déviée après la traversée d'une solution contenant un soluté optiquement actif est proportionnel à la concentration massique de celui-ci et à l'épaisseur traversée. Le coefficient de proportionnalité est appelé *pouvoir rotatoire spécifique* (1811 à 1815)⁵⁹. [236](#)

loi de BOYLE-MARIOTTE

Loi reliant le volume V et la pression P d'un gaz à température constante : le produit $P.V$ est constant. Loi exacte pour un gaz parfait seulement. [303](#)

loi de CLAPEYRON

Ou encore loi de CLAUSIUS-CLAPEYRON. Loi reliant la chaleur latente de changement d'état d'un corps pur à température donnée aux volumes massiques de chaque phase et à la dérivée de la pression par rapport à la température. [489](#)

loi de FOURIER

Loi donnant le flux de chaleur circulant par diffusion (ou encore conduction) dans un matériau soumis à une répartition hétérogène de température. [307](#)

loi de GRAHAM

Date de 1833. Loi indiquant que la vitesse d'effusion ou de diffusion d'un gaz est inversement proportionnelle à la racine carrée de sa densité. [130](#), [208](#), [305](#)

loi de HESS

Date de 1840. Appelée aussi « loi de la constance des sommes », elle indique que la chaleur dégagée lors d'une combinaison chimique est toujours la même, que l'on réalise cette combinaison directement ou en plusieurs étapes. Dans ce dernier cas, la connaissance de plusieurs chaleurs de combinaison permet ainsi de déterminer une chaleur inconnue ou non mesurable⁶⁰. [231](#), [385](#)

loi des densités de GAY-LUSSAC

Loi complémentaire à celle des volumes (voir : [loi des volumes de GAY-LUSSAC *](#)) affirmant l'additivité des densités des gaz selon les mêmes proportions que les volumes. Cette loi conduit à développer les mesures de densités. Exemple : la densité du dioxyde de carbone est égale à une fois celle du monoxyde de carbone plus une demi fois celle de l'oxygène⁶¹. [73](#)

56. [GOUPIL [1991](#), p. 199]. Voir aussi [GOUPIL [1986](#)].

57. GAY-LUSSAC [1839](#), p. 416.

58. HOLMES [1962](#), p. 112.

59. POIRIER [2011](#), p. 136.

60. [ANTZOULATOS [2016](#), p. 64] et [MÉDARD et TACHOIRE [1994](#), p. 71].

61. Valeurs numériques : densité du monoxyde de carbone=0,9578, densité de l'oxygène=1,1036 et densité du dioxyde de carbone=1,5196 [CROSLAND [1978 \(trad. 1991\)](#), p. 148].

loi des proportions définies

Énoncée par PROUST en 1802 : « Les rapports des masses suivant lesquels deux ou plusieurs éléments se combinent sont fixes et non susceptibles de variations continues »⁶². 217, 271, 489

loi des proportions multiples

Énoncée par John DALTON en 1804 : « Lorsque deux éléments donnent plusieurs composés, les diverses masses de l'un qui se combinent à la même masse de l'autre sont entre elles dans des rapports simples comme des nombres entiers »⁶³. 217, 271, 489

loi des tensions fixes

Dans les travaux de dissociation, indique que la tension de dissociation est fixe pour une température donnée. Initialement, DEVILLE et ses collaborateurs la considèrent toujours vérifiée et susceptible d'expliquer tout type de réaction limitée mais on finit par comprendre qu'elle ne s'applique qu'au cas du solide libérant un seul gaz⁶⁴. 272, 292, 300, 347, 365, 368, 377, 385, 386, 395

loi des volumes de GAY-LUSSAC

Loi énoncée en 1808⁶⁵ : « Les volumes de gaz qui se combinent sont dans des rapports simples et le volume de la combinaison formée est aussi dans un rapport simple avec la somme des volumes de gaz composants »⁶⁶. Exemple : 100 volumes de monoxyde de carbone réagissent avec 50 volumes d'oxygène pour donner 100 volumes de dioxyde de carbone⁶⁷. Loi importante pour les développements ultérieurs de la chimie concernant les atomes et la loi d'AVOGADRO *⁶⁸. 73, 225, 271, 277, 493

masse active

Nom donné en 1867 par Cato Maximilian GULDBERG et Peter WAAGE à la concentration massique d'un réactif ou d'un produit de réaction, cette grandeur intervenant dans l'expression mathématique de la force chimique d'une réaction⁶⁹. 238, 492

masse chimique

Définie par BERTHOLLET dans son traité *La statique chimique* en 1803. Elle représente une grandeur déterminant les forces tendant à faire réagir entre elles des substances chimiques. Sa définition complexe est restée obscure pour beaucoup de chimistes du début du XIX^e siècle. Elle est basée essentiellement sur les réactions entre sels et englobe à la fois la « tendance d'un acide à neutraliser un alcali »⁷⁰ et la quantité présente, ou encore la masse⁷¹. 95, 96, 216, 234, 483, 487, 489

62. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 150.

63. *Ibid.*, p. 150.

64. LE CHATELIER 1888, p. 9.

65. Pour l'expertise de GAY-LUSSAC sur les gaz, je renvoie le lecteur à : [CROSLAND 1978 (trad. 1991), p. 136-139]. Voir aussi : [LOCQUENEUX 2009, p. 18].

66. Citée dans [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 154].

67. CROSLAND 1978 (trad. 1991), p. 147-165.

68. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 154-159] et [CROSLAND 1978 (trad. 1991), p. 148-150].

69. ANTZOULATOS 2016, p. 442.

70. *Ibid.*, p. 22.

71. E. ANTZOULATOS montre que par d'autres considérations de BERTHOLLET, notamment celle de « sphère d'activité », cette masse peut être comprise au sens de *concentration* [*ibid.*, p. 22]. On constate cependant de très

mécanique chimique

En règle générale le terme désigne dès la fin des années 1830 les approches cherchant à identifier la mécanique des réactions chimiques au sens de la compréhension de leur déroulement. Mais le terme correspond aussi à des analogies avec la mécanique newtonienne⁷². Claude-Louis BERTHOLLET avait par exemple désigné au début du XIX^e siècle l'étude des réactions limitées par le terme [statique chimique*](#). Pour DEVILLE, dans les années 1860, le terme correspond principalement à un parallèle avec celui de « mécanique de la chaleur », c'est-à-dire, la thermodynamique⁷³. BERTHELOT, dans sa préface du traité *Essai de mécanique chimique fondé sur la thermochimie* de 1879, indique qu'il a commencé à s'intéresser à des cas d'équilibres dès 1853 puis cherché à faire le lien à partir de 1864 avec les échanges de chaleur en chimie⁷⁴. Dans la deuxième moitié du XIX^e siècle, le terme désigne donc en France, le lien entre causes des réactions et chaleur. Dans cette optique, Pierre DUHEM écrit dans son ouvrage de 1893 *Introduction à la mécanique chimique* que celle-ci « consiste presque entièrement dans l'opposition qui existe entre les réactions endothermiques et les réactions exothermiques »⁷⁵. Dans d'autres pays, notamment l'Allemagne, on rencontre plutôt le terme [dynamique chimique*](#). La « mécanique chimique » laissera la place, à la fin du XIX^e siècle et au XX^e siècle, à la « chimie physique des réactions » . [14](#), [172](#), [496](#)

menstrue

solvant. [187](#), [499](#)

minéralurgie

Domaine de la chimie minérale consacré au traitement du minerai pour en extraire chimiquement des corps⁷⁶. [82](#)

molécule au sens de LAURENT

Auguste LAURENT propose en 1846 d'appeler « molécule d'un corps simple » la plus petite quantité d'un corps simple pouvant être employée pour produire une combinaison. Pour lui, cette quantité peut se diviser pendant la combinaison comme par exemple l'oxygène⁷⁷. [156](#)

molécule au sens de WURTZ

Définition donnée en 1864 : « groupe d'atomes formant la plus petite quantité d'un corps simple ou composé, qui puisse exister à l'état libre, entrer dans une réaction ou en

fortes variabilités dans l'utilisation des termes au fil des citations de BERTHOLLET rapportées par d'autres savants ou épistémologues. Par exemple, dans la citation « la masse chimique [est la] faculté de produire une saturation, cette puissance qui se compose de la quantité pondérale d'un acide et de son affinité » [GOUPIL 1986, p. 255], capacité de saturation et puissance sont synonyme alors qu'elles semblent différentes dans d'autres contextes [ANTZOULATOS 2016, p. 22]. Pour d'autres études complètes, voir aussi : [ibid.], [SADOUN-GOUPIL 1977, p. 169-170], [STENGERS 1989], [GAY-LUSSAC 1839].

72. Un mémoire de l'Académie des sciences de Jean-Baptiste BIOT (1774–1862) de 1838 s'intitule par exemple « Mémoire sur plusieurs points fondamentaux de mécanique chimique » (tome 16, 1838).

73. H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE 1867 (ed. 1869), p. 19-25, 64.

74. BERTHELOT 1879a, p. VII-X.

75. DUHEM 1893, p. 6.

76. La définition de Jean-Henri HASSENFRAZ, l'un des premiers professeurs à l'EMP*, est par exemple l'« art d'obtenir les substances utiles contenues dans les minéraux ou produites par eux, en employant l'action des affinités ». Voir [FONTENEAU 2016, p. 357].

77. ROCKE 1984, p. 207.

sortir »⁷⁸. 156

molécule constituante

Dans les définitions des années 1830, la molécule constituante est représentative de chaque élément chimique compris au sens de LAVOISIER, c'est-à-dire synonyme de corps simple⁷⁹. 99, 100, 495

molécule élémentaire

Pour les chimistes non atomistes et opposés à la loi d'AVOGADRO dans la première moitié du XIX^e siècle, le terme est synonyme de *molécule constituante**. Pour les atomistes et les défenseurs de la *loi d'AVOGADRO **, il y a une nuance entre les deux termes, faite dès 1811 par AVOGADRO. Pour lui, la molécule constituante peut se diviser en molécules élémentaires plus petites⁸⁰. AVOGADRO, dans l'une de ses citations, indique par exemple qu'il faut supposer que « les molécules constituantes d'un gaz simple quelconque [...] ne sont pas formées d'une seule molécule élémentaire, mais résultent d'un certain nombre de ces molécules réunies en une seule par attraction »⁸¹. Il parle également parfois de « demi-molécule »⁸² ou de « sous-molécularité »⁸³. ROCKE signale qu'AVOGADRO évite d'employer le terme atome et reste plutôt flou sur ce qui distingue la molécule de la sous-molécule⁸⁴. 73, 99, 100, 212

molécule intégrante

Ce terme vient des travaux cristallographiques de René Just HAÛY, postulant que les formes primitives cristallines sont le reflet de formes polyédriques microscopiques composant le cristal, appelées molécules intégrantes. Celles-ci ont donc la signification de particules physiquement définies par une forme⁸⁵. Dans le cours de PAYEN de 1837, les molécules intégrantes sont les parties les plus petites des corps, résultat ultime d'une division de ces derniers sans que leur nature soit altérée. On trouve le terme « molécule composée » comme synonyme⁸⁶. 99, 119, 487

opération chimique

Suite de gestes permettant de provoquer une transformation chimique, impliquant pour les opérateurs des aptitudes particulières ou l'utilisation d'instruments. 16

78. WURTZ 1863 (ed. 1864), p. 39.

79. Voir par exemple le cours d'Anselme PAYEN : « chaque élément contenu dans une seule molécule intégrante se nomme *molécule constituante* » [PAYEN 1837, p. 25-26].

80. C'est le cas par exemple du dioxygène formé de deux fois l'élément oxygène.

81. Cité dans [KUBINGA 2002, p. 742] et [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 158]. Selon l'historien Henk KUBINGA, dans la terminologie francophone suivie par AVOGADRO (originaire de Turin, il abandonne une première carrière de juriste pour la science à une époque où le Piémont est occupé par les troupes françaises de NAPOLÉON et durant laquelle la langue française est répandue dans les milieux artistiques et scientifiques [ROCKE 1984, p. 101]), toute particule est appelée molécule. Les molécules élémentaires sont les particules des éléments, les molécules intégrantes, celles des combinaisons et une « particule caractéristique quelconque » est une molécule constituante [KUBINGA 2002, p. 741]. Ce qu'AVOGADRO appelle une « particule caractéristique » semble donc correspondre à l'idée de la molécule représentative d'un corps simple qui pourrait éventuellement se diviser en molécules « élémentaires ».

82. Voir par exemple : [ROCKE 1984, p. 743].

83. L'expression est de A. ROCKE [ibid., p. 102].

84. Ibid., p. 103.

85. Voir l'explication dans : [ibid., p. 103-104].

86. PAYEN 1837, p. 22.

philosophie chimique

La philosophie chimique correspond jusqu'à la première moitié du XIX^e siècle environ aux réflexions concernant la recherche de principes généraux sur la constitution de la matière ou sur les causes des phénomènes chimiques⁸⁷. Les sujets abordés sont par exemple l'atome ou l'affinité. THENARD donne par exemple un complément de « philosophie chimique » à son traité⁸⁸. Les réflexions de philosophie chimique concernant l'**affinité élective*** sont progressivement remplacées par la **mécanique chimique*** à partir des années 1850/1860 . 48, 49

polymorphisme

Faculté d'un corps composé de cristalliser sous des formes différentes. Terme utilisé à partir de 1859 et confondu dans un premier temps avec celui d'**allotropie***, ces phénomènes étant assimilés à une sorte d'« **isomérisation*** physique »⁸⁹. 57, 485

précipité

Apparition d'un sel insoluble dans une solution. 39

principe

Dans la chimie allant du XVI^e siècle jusqu'à la fin du XVIII^e siècle, les principes désignent les constituants des « mixtes » correspondant à chaque corps. Par exemple, dans l'approche de Georg Ernst STAHL, un métal est un mixte constitué d'un principe inflammable appelé « phlogistique » et d'un principe « terreux »⁹⁰. 484

principe de CARNOT

Principe énoncé par Nicolas Léonard Sadi CARNOT en 1824 énonçant qu'une machine à vapeur ne peut produire un travail qu'entre deux sources de chaleur, une chaude et une froide. L'efficacité de la machine ne dépend que des valeurs des températures de ces deux sources⁹¹. 356

principe du travail maximum

Énoncé par Marcelin BERTHELOT en 1875 après plusieurs redéfinitions et en s'inspirant des travaux des années 1850 du danois Julius THOMSEN : « tout changement chimique, accompli sans l'intervention d'une énergie étrangère, tend vers la production du corps ou du système de corps qui dégage le plus de chaleur »⁹². 231, 232, 299, 367

puddlage

Décarburation de la fonte dans un four. 348

réaction

Le terme de réaction chimique vient à la suite de la formation du cadre conceptuel concernant le composé chimique formé au XVIII^e siècle⁹³. Il désigne la faculté des élé-

87. Voir la discussion détaillée : [NYE 1993a, p. 61-62].

88. « Essai sur la philosophie chimique » [THENARD 1836]. Quant à DUMAS, la philosophie chimique fait l'objet d'un traité particulier correspondant à un cours qu'il donne au Collège de France en remplacement de THENARD [DUMAS 1836 (ed. 1878)].

89. KUBINGA 2002, 997-998-t. 2.

90. [GOUPIL 1986, p. 97]. Pour plus de détails, voir : [BAUDET 1992, p. sqq. 40] et [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. sqq. 78].

91. Voir : [LOCQUENEUX 2009, p. sqq. 28].

92. Voir : [ANTZOULATOS 2016, p. 298-350].

93. Son usage remonterait à la fin du XVIII^e siècle [LASZLO 1993, p. 133].

ments à se recombinaient en réaction à une action particulière éventuellement provoquée par le chimiste. 16, 101

règle de TROUTON-LE CHATELIER

Elle indique que le rapport $\frac{L}{T}$ est une constante, L désignant, pour une série de corps dans le même état physique, la chaleur de dissociation et T la température de dissociation correspondant à la pression atmosphérique. Elle est analogue à une règle reliant la chaleur de vaporisation des liquides et leur température d'ébullition à pression atmosphérique⁹⁴. 367, 443

rochage

Phénomène d'absorption d'un gaz par un métal ou un minerai à haute température puis de relargage du gaz lors du refroidissement. 101, 103, 162

sesquioxyde de fer

Oxyde de fer de formule Fe_2O_3 . 94

statique chimique

Au début du XIX^e siècle, BERTHOLLET emploie le terme « statique des sels » à propos de l'étude de leurs réactions. Chez Julius Lothar MEYER à la fin du siècle, la statique chimique est un sous-ensemble de la mécanique chimique concernant les atomes et les molécules tandis que la dynamique chimique correspond à l'étude des équilibres et des vitesses⁹⁵. 94, 202, 488, 494

système thermochimique de THOMSEN

Système théorique développé dans quatre publications entre 1851 et 1854 par le danois THOMSEN reposant sur deux concepts : *l'équivalent thermodynamique* et *la tonalité de chaleur*. Le premier est considéré comme une mesure de la force chimique et correspond à la chaleur qui serait libérée si la substance perdait toute sa force chimique et le deuxième correspond à la chaleur libérée lors d'une transformation entre plusieurs corps. Cette dernière s'obtient par différence entre les équivalents thermodynamiques des réactifs (pondérés par les proportions dans lesquelles ils réagissent) et ceux des produits⁹⁶. 231

théorie des types

Théorie exposée par Charles GERHARDT dans les années 1850 dans son *Traité de chimie organique* et inspirée des travaux sur les éthers de Alexander WILLIAMSON. La théorie vise à classer les composés en se référant à la théorie des substitutions. L'idée consiste à définir les espèces chimiques comme des types diversement substituables : le type hydrogène comporte deux hydrogènes, le type eau un oxygène et deux hydrogènes, chacun substituable par un radical, et le type ammoniac compte trois hydrogènes substituables⁹⁷. 202, 226

94. MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. 310.

95. Voir par exemple : [VAN'T HOFF 1898, t. 2].

96. Pour une analyse détaillée, voir [ANTZOULATOS 2016, p. sqq. 91] et [MÉDARD et TACHOIRE 1994, p. sqq. 161].

97. Voir : [BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 173-175].

travail

Concept élaboré essentiellement entre la fin du XVIII^e siècle et le début du XIX^e siècle dans le contexte des réflexions sur les machines puis des recherches sur l'interconversion entre grandeurs physique qui conduira au concept d'énergie au milieu du siècle. Le travail se définit comme une grandeur homogène à une énergie et à la chaleur. Il décrit l'effet d'une force en multipliant cette dernière par le déplacement de son point d'application⁹⁸. 116, 498

travail chimique

À partir des années 1850, la fin de la théorie du calorique comme fluide laisse la place à l'idée que la chaleur dégagée lors des réactions chimiques correspond au **travail*** développé lors du rapprochement des atomes, premier lien entre chimie et nouvelles théories mécaniques de la chaleur⁹⁹. 230

valence

Terme proposé en 1852 par FRANKLAND dans le cadre de recherches de chimie organique pour désigner la capacité d'un atome de zinc à se lier à d'autres atomes¹⁰⁰. Le terme sera adopté pour indiquer les possibilité de liaisons chimique d'un atome après que BUNSEN a proposé celui d'**atomicité*** en 1859. 202, 486

vitesse de réaction

Actuellement, dans les conditions d'un système fermé homogène, la vitesse de réaction correspond à la dérivée par rapport au temps de l'avancement chimique ramenée à l'unité de volume¹⁰¹. Ce type de définition mathématique à l'aide de la dérivée d'une grandeur apparaît dans l'étude des solutions aqueuses dans la deuxième moitié du XIX^e siècle¹⁰² mais est plus délicat à transposer en voie sèche. Dans la période étudiée, l'usage le plus répandu du terme *vitesse* est qualitatif et désigne la plus ou moins grande rapidité d'une réaction. Dans cet usage, la prise en compte du temps et la recherche d'une succession d'événements entre le début et la fin de la transformation deviennent prépondérants. Le terme « étude de la marche de la réaction » est également utilisé. 15

voie sèche ou humide

À la fin du XVIII^e siècle, ces deux termes venant de l'alchimie correspondent à des voies d'analyses par le **calorique*** ou alors par les **menstrues***. Au début du XIX^e siècle, la voie sèche, qui désigne les opérations réalisées sans solvant liquide, englobe l'**analyse élémentaire*** et une partie des essais de **docimasia***, c'est-à-dire l'analyse des substances minérales. Par exemple, Pierre BERTHIER, professeur de docimasia à l'**EMP***¹⁰³ définit la voie sèche ainsi : « On dit qu'on fait un essai par la voie sèche, lorsque pour reconnaître la nature d'une substance minérale, pour constater quelques-unes de ses propriétés, ou pour rechercher la proportion de l'un ou de quelques-uns de ses éléments, on

98. La définition mathématique correspond au produit scalaire de la force et du déplacement. Pour un résumé de l'histoire de l'émergence du concept, voir : [GUEDJ 2006].

99. Voir par exemple un rapport sur des travaux étrangers par le physicien VERDET [VERDET 1852].

100. BENSAUDE-VINCENT et STENGERS 1995, p. 192.

101. Relation mathématique correspondante : $v = \frac{1}{V} \cdot \frac{d\xi}{dt}$, où ξ désigne l'avancement en moles et V le volume.

102. Voir les travaux de Ludwig WILHELMY (voir la page 234).

103. Ingénieur du Corps des Mines, BERTHIER a découvert la bauxite aux Baux-de Provence en 1821 [DAUBRÉE 1869].

n'emploie que l'action de la chaleur et des flux »¹⁰⁴. Le « flux » est ici défini comme un fondant, matière additionnelle permettant la fusion du minerai analysé¹⁰⁵. Par opposition, analyser par voie humide revient pour BERTHIER à « employer comme agens chimiques les liquides ou les réactifs en dissolution »¹⁰⁶. Cette bipartition des techniques d'analyse existe également en chimie organique¹⁰⁷. Actuellement on utilise encore ces termes pour désigner la chimie avec ou sans solvant liquide . 14, 49

104. BERTHIER 1834, p. 1.

105. [*ibid.*, p. 6].

106. [*ibid.*, p. 2]. Les dissolvants sont aussi appelés à cette époque *menstrues**.

107. Le traité *Nouveau système de chimie organique, fondé sur des méthodes nouvelles d'observation* écrit par François-Vincent RASPAIL en 1833, à peu près au même moment que celui de BERTHIER, qualifie la voie sèche de résultat de « l'action d'une chaleur élevée » pouvant se diviser en plusieurs types d'analyses : la *distillation sèche**, la combustion complète permettant l'analyse élémentaire ou bien l'incinération [RASPAIL 1833, p. 68-76].

Glossaire des instruments

analyse élémentaire

Analyse consistant à déterminer la proportion des corps simples (éléments au sens de LAVOISIER) constituant un corps composé par la mesure du volume des gaz dégagés lors de l'oxydation ou la combustion de ce corps¹⁰⁸. [26](#), [46](#), [48](#), [401](#), [420](#), [499](#), [508](#)

analyse thermique

Technique consistant à soumettre un matériau à un chauffage ou un refroidissement et à enregistrer la courbe donnant sa température en fonction du temps. Elle a été développée par Henry LE CHATELIER, principalement après 1887, grâce à l'utilisation du thermocouple¹⁰⁹. [394](#)

appareil de mesure de densité de DUMAS

La méthode de DUMAS pour la mesure des densités de vapeur convient aux corps ayant des températures d'ébullition comprises entre 150 et 200°C. Elle consiste à placer la substance dans un ballon lui-même introduit dans un dispositif de chauffage sur fourneau. Une fois la substance vaporisée, le ballon est scellé. Il est ensuite nettoyé, pesé, vidé de sa vapeur, rempli d'eau, puis à nouveau pesé (on en déduit son volume à froid). Le « poids de l'enveloppe de verre du ballon » a été préalablement déterminé. Un calcul permet d'en déduire la densité de la vapeur¹¹⁰. [46](#), [74](#), [97](#)

appareil de mesure de densité de GAY-LUSSAC

La méthode de GAY-LUSSAC pour la mesure des densités de vapeur convient aux corps ayant des températures d'ébullition comprises entre 0 et 200°C. L'appareil comporte une cloche graduée de 300 cm³ entourée d'un manchon de verre. La cloche est initialement remplie de mercure et retournée sur une bassine contenant ce même liquide. Une ampoule enfermant un « poids » connu de la substance vaporisable y est introduite puis brisée. La cloche est alors placée verticalement et le manchon rempli d'eau ou d'huile, ce dernier étant ensuite chauffé par un fourneau et régulièrement agité. Une fois la substance vaporisée, on mesure le volume occupé et la hauteur barométrique. On compare ainsi le « poids » de la vapeur au poids d'un même volume d'air pris dans les mêmes conditions de pression et de température¹¹¹. [46](#), [97](#), [502](#)

108. Pour un historique de ces méthodes, qui commencent avec les travaux de LAVOISIER, voir : [DAUMAS 1955, p. 57-63], [ROCKE 2000, p. 274-276], [TOMIC 2010, p. 221-230].

109. Voir : [CHÉZEAU 2004, p. 148] ou [BAETEMAN-CHÉZEAU 1999, p. 36].

110. Ce calcul est expliqué dans : [KUBINGA 2002, p. 812, t.2]. Voir aussi : [CAZENEUVE 1878, p. 105]. La transposition de la méthode aux très hautes températures par DEVILLE et TROOST et la formule de calcul sont données en page [97](#).

111. Voir aussi : [*ibid.*, p. 101]. Le détail du calcul y est donné.

appareil de mesure de densité de HOFMANN

La méthode de HOFMANN correspond à la méthode de GAY-LUSSAC perfectionnée (voir [appareil de mesure de densité de GAY-LUSSAC *](#)). Elle s'en distingue par une cloche plus grande et un moyen de chauffage différent basé sur la circulation d'une vapeur de chauffe¹¹². [46](#), [97](#), [508](#)

ballon tubulé

Ballon muni d'une ou de plusieurs tubulure(s) latérale(s) pour y connecter des tuyaux. [54](#)

baromètre

Le « baromètre » sert à mesurer une pression mais le terme est en principe réservé au cas particulier de la pression atmosphérique. Evangelista TORRICELLI (1608–1647) a mis au point le baromètre constitué d'une colonne de mercure en 1644¹¹³. Voir aussi [manomètre*](#). [506](#)

baromètre à siphon

Baromètre à mercure comportant deux branches larges reliées par un tube fin destiné à empêcher des bulles d'air de passer dans le tube relié à une chambre où règne le vide. [268](#), [292](#)

baromètre anéroïde

L'organe de mesure de ce baromètre est une boîte dans laquelle on a fait un vide partiel et qui se déforme donc sous l'effet de la pression mesurée. Cette déformation est transmise à une aiguille indicatrice. Il a été mis au point par VIDY à la fin des années 1840¹¹⁴ et inaugure le principe général des manomètres à déformation dont le plus connu est le [manomètre de BOURDON *](#). [260](#)

bobine de RUHMKORFF

Conçues par Heinrich Daniel RUHMKORFF (1803–1877), fabricant d'instruments installé à Paris et d'origine allemande¹¹⁵. L'ensemble est formé de deux bobines, l'une alimentée en basse tension et munie d'un interrupteur à marteau produisant des interruptions du courant cycliques et rapides afin d'induire une haute tension dans la deuxième bobine, celle-ci étant ensuite susceptible de produire une étincelle entre deux conducteurs électriques rapprochés. [142](#), [195](#), [504](#)

bouteille de LEYDE

Condensateur électrique formé d'une bouteille de verre contenant un conducteur électrique intérieur et un conducteur extérieur (en général une feuille métallique). Dispositif connu depuis la moitié du XVIII^e siècle. [118](#)

caisse pneumatique

Caisse placée, ouverture en bas, sur de l'eau, contenant un gaz et mue verticalement. Permet, par un tuyau d'échappement, de mettre en circulation ce gaz. imaginée en 1781

112. Cet appareil a été recyclé par TROOST pour des expériences sur l'hydrate de chloral (voir la page [370](#)). La méthode est décrite dans : [[ibid.](#), p. 104].

113. Expérience de TORICELLI et PASCAL résumée dans : [[LOCQUENEUX 2009](#), p. 12-13].

114. DAUMAS et GILLE [1969](#), p. 87.

115. Un historique est disponible sur : [En ligne : [BORVON 2014](#), consulté en avril 2016].

par LAVOISIER ¹¹⁶. [418](#), [505](#)

calorimètre

Instrument isolé thermiquement de l'extérieur permettant de mesurer un échange de chaleur associé à un phénomène se déroulant à l'intérieur (contact entre un corps chaud et un corps froid, réaction chimique, changement d'état *etc* ¹¹⁷). [22](#)

calorimètre à combustion vive

Calorimètre conçu par FAVRE et SILBERMAN à la fin des années 1840, constitué d'une chambre de combustion entourée d'une ceinture d'eau. Sur le plan de la méthodologie de mesure, l'originalité consiste à faire une pesée des produits de la combustion ¹¹⁸. [230](#)

calorimètre à mercure

Calorimètre conçu par FAVRE et SILBERMAN à la fin des années 1840, basé sur la dilatation du mercure dans un tube de verre. C'est un instrument rapide mais critiqué ensuite pour son manque de précision ¹¹⁹. [230](#), [299](#)

chalumeau oxhydrique

Chalumeau à oxygène et hydrogène ¹²⁰. [67](#)

charbon de cornue

Sous-produit de la distillation de la houille. [70](#), [131](#)

cloche courbe

Tube ouvert à une seule extrémité recourbé dans sa partie fermée et destiné à être placé sur une cuve à eau ou à mercure. La partie recourbée peut accueillir des substances qui restent hors du contact du liquide de la cuve. [194](#)

convertisseur BESSEMER

Procédé d'affinage de la fonte par oxydation des impuretés grâce à une circulation d'air. [349](#)

cornue à gaz

Par imitation des cornues en verre, récipient de grandes dimensions en matériau réfractaire destinés à pyrolyser la houille dans les usines à gaz. [62](#), [83](#)

cuve à eau

Dispositif permettant de recueillir un gaz dans un récipient rempli d'eau et renversé sur une cuve. Le gaz dirigé vers ce récipient en chasse l'eau et le remplit. [417](#)

décolorimètre

Le décolorimètre est mis au point par Anselme PAYEN en 1822. Inspiré par la loi de Johann Heinrich LAMBERT (1728–1777) selon laquelle l'absorption d'une lumière traversant un liquide coloré est proportionnelle à l'épaisseur de celui-ci, il est destiné à mesurer le pouvoir décolorant d'agents comme le noir animal. Les techniques de mesure

116. Probablement construite avec l'aide de FORTIN [DAUMAS [1955](#), p. 144].

117. Sur l'histoire des calorimètres, voir : [MÉDARD et TACHOIRE [1994](#)].

118. [ANTZOULATOS [2016](#), p. 72] et [MÉDARD et TACHOIRE [1994](#), p. 99].

119. [ANTZOULATOS [2016](#), p. 77] et [MÉDARD et TACHOIRE [1994](#), p. 109].

120. Pour des détails historiques, voir le traité *Practical Treatise on the Use of the Blowpipe* de 1827 par John GRIFFIN [GRIFFIN [1827](#)]. On en trouve aussi un exemple conçu par J.-F. DANIELL, professeur de chimie au King's College de Londres en 1833 [DANIELL [1833](#)].

de l'absorption d'une lumière par un liquide se développeront ensuite dans la deuxième moitié du XIX^e siècle avec la loi complémentaire d'August BEER (1825–1863)¹²¹. 118

ébulliomètre

Instrument permettant de mesurer la pression supportée par un liquide en ébullition. Comme cette pression correspond à la pression de vapeur saturante pour la température de l'expérience, il est possible de déterminer la relation entre pression de vapeur saturante et température pour un liquide donné. Ces appareils existent depuis la première moitié du XIX^e siècle. Victor RÉGNAULT, membre du Corps des Mines, en a conçu pour ses études de 1844 avec le financement du Ministère des travaux publics, à la demande d'une Commission centrale des machines à vapeur¹²². 266, 357

eudiomètre électrique

Au début du XIX^e siècle, les **eudiomètres*** sont équipés d'un dispositif électrostatique créant une étincelle afin de déclencher les réactions chimiques. À partir des années 1850, cette alimentation utilise le principe des **bobines de RUHMKORFF ***. 102, 118, 130, 137, 141, 195, 214, 262, 327, 418

eudiomètre simple

Appareil permettant d'enfermer dans une enceinte close un ou des gaz, de provoquer une réaction chimique puis de mesurer la variation de volume en résultant¹²³. 195, 418, 504

flacon de WOULF

Montage constitué de flacons munis de tubulures et contenant chacun un liquide permettant de piéger les corps gazeux par absorption¹²⁴. 175

four à réverbère

Four dans lequel le chauffage est obtenu sans contact direct entre le combustible et la matière à chauffer. La chaleur est rayonnée sur une voûte puis transmise à la masse à chauffer. 81

four électrique

L'idée d'utiliser l'électricité comme moyen de chauffage remonte à un brevet déposé en 1853¹²⁵. Des fours à arc électrique apparaissent en 1878 (SIEMENS) et 1880 (CLERC) suivis d'un appareil à induction conçu en 1885 par un italien, FERRANTI¹²⁶. En 1888, Louis CAILLETET décrit dans les *Comptes-rendus de l'Académie des sciences* un four électrique permettant de porter le contenu, maintenu sous pression, à la température de fusion du platine. Il indique l'avoir élaboré depuis plusieurs années et l'utiliser pour des recherches avec Jules VIOLLE du laboratoire de l'ENS, qui sera aussi en contact avec Henri MOISSAN sur les sujet du four électrique¹²⁷. Le four de MOISSAN (1892) est

121. Pour un historique de ce type d'appareil, voir : [TOMIC 2010, p. 52-54].

122. RÉGNAULT 1844, p. 538.

123. Une étude très détaillée des eudiomètres, de leur évolution et de leurs utilisations est disponible dans : [T. L. LEVERE 2000].

124. TOMIC 2010, p. 40-42.

125. BAETEMAN-CHÉZEAU 1999, p. 118.

126. *Ibid.*, p. 118.

127. CAILLETET 1888.

constitué de deux blocs de chaux et de deux charbons permettant la production d'un arc électrique¹²⁸. Il permet en particulier la production du carbure de calcium conduisant à la préparation de l'acétylène. Ces appareils de laboratoire évoluent dans un contexte de recherche industrielle d'où émergent le four de L. BULLIER¹²⁹ pour la fabrication industrielle du carbure de calcium en 1894, en même temps que celui de l'américain T.-L. WILSON, ou le four électrolytique de Paul HÉROULT (1863–1914) et Charles HALL (1863–1914) pour la production d'aluminium en 1886¹³⁰. En 1902, GUNTZ, en poste à l'ICN*, donne le descriptif d'un four basé sur le chauffage par effet JOULE dans le *Bulletin de la Société chimique*¹³¹. 394

four FORQUIGNON

Type de four à gaz apportant une bonne stabilité et uniformité de température. Henry LE CHATELIER l'utilise dans les années 1880¹³². 394

four MARTIN

Four à réverbère pour la fusion d'un mélange de ferraille, de fonte et de minerai permettant d'obtenir des aciers alliés. 349

galvanomètre DEPRez-D'ARSONVAL

Instrument de mesure du courant électrique datant de 1881 basé sur un cadre mobile et un aimant fixe. Inventé par Marcel DEPRez, premier titulaire de la chaire d'électricité industrielle du CNAM*, et Arsène D'ARSONVAL, préparateur au Collège de France de Claude BERNARD jusqu'en 1878, il ne présente pas les défauts des galvanomètres à aimants mobiles¹³³. 28, 394

gazogène

Un gazogène est utilisé en métallurgie et en industrie chimique pour produire des gaz de compositions variables à partir de coke. On distingue le « gaz à l'eau », mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène obtenu par contact de coke incandescent et de vapeur d'eau, et le « gaz à l'air », issu d'une combustion incomplète de coke et contenant du dioxyde de carbone et du monoxyde de carbone mélangés à de l'azote¹³⁴. 91, 146

gazomètre

Version perfectionnée de la *caisse pneumatique** conçue par LAVOISIER et Jean-Baptiste MEUSNIER pour les expériences sur l'eau de 1785 et fabriquées par les fabricants parisiens Pierre-Bernard MÉGNIÉ et FORTIN¹³⁵. Permet de stocker puis de mettre en circulation, avec un débit maîtrisé, des quantités connues de gaz. Le gazomètre connaît plusieurs développements au milieu du XIX^e siècle. 22, 47, 69, 147, 175, 259, 419

goniomètre

Permet en cristallographie de mesurer les angles entre les faces des cristaux. René Just HAÛY l'a utilisé à la fin du XVIII^e siècle. 118

128. Un ouvrage entier lui est consacré [MOISSAN 1897].

129. BULLIER est préparateur de MOISSAN.

130. Voir : [DAUMAS 1979, p. 534-542] et [AFTALION 1988, p. 69-70].

131. A. N. GUNTZ 1902.

132. LE CHATELIER 1887c.

133. BLONDEL 1989.

134. BOUDOUARD 1901, p. 63.

135. [BENSAUDE-VINCENT 2005, p. 102-103]. Pour un historique plus détaillé d l'élaboration de ces gazomètres, voir : [DAUMAS 1955, p. 143-149] et [GOLINSKI 1994, p. 35].

hygromètre à cheveu

Instrument permettant de mesurer l'humidité de l'air en utilisant la propriété d'un cheveu de changer de taille lorsque l'humidité relative varie. [275](#)

lampe à souder à éolipyle

Lampe à souder comportant un réservoir rempli d'un combustible comme par exemple une essence minérale. Ce dernier chauffé par une flamme à l'alcool émet des vapeurs qui sont éjectées à l'arrière de cette flamme, ce qui permet d'en augmenter la température pour la soudure ¹³⁶. [55](#)

lampe DAVY

Lampe de mineur conçue par Humphry DAVY. Elle est munie d'une grille très fine entourant la flamme afin d'empêcher une explosion de grisou par ralentissement de la propagation de la flamme ¹³⁷. [351](#)

lampe DRUMMOND

Lampe de spectroscopie conçue avec un bloc de chaux réverbérant et un chalumeau oxydrique. [84](#), [122](#)

lut

Mastic obtenu par d'anciennes recettes à base de constituants aussi divers que la farine, l'argile, les huiles, le blanc d'oeuf ou le crotin de cheval ¹³⁸. [62](#)

machine pneumatique

Pompe à vide mise au point à la fin du XVII^e siècle. Popularisée par BOYLE, c'est l'ancêtre des pompes à vide et autres techniques de mise sous vide ¹³⁹. Elle est constituée d'une cloche en verre supportée par un plateau en cuivre, recouvert d'une glace polie. Le vide est réalisé par un corps de pompe en cuivre ou en verre, muni d'un piston ¹⁴⁰. [259](#), [419](#)

manomètre

Instrument permettant de mesurer une pression. Les premiers manomètres fonctionnaient avec une colonne de liquide. On attribue leur conception en 1705 à Pierre VARIGNON (1654–1722), géomètre français ¹⁴¹. Le développement des manomètres est ensuite lié à celui des chaudières à vapeur. James WATT utilise un manomètre à mercure à air libre. Pour les chaudières à plus haute pression, on développe différents types de manomètres à liquides, fragiles et encombrants ¹⁴². En principe, le terme de manomètre doit être distingué de celui de **baromètre***, destiné à mesurer la pression atmosphérique. [260](#)

136. Voir : [En ligne : *Lampes à souder p. d.*, consulté en octobre 2014].

137. LETTÉ 1999, p. 93.

138. On peut trouver quelques détails dans : [TOMIC 2010, p. 45], [VIEL 2002, p. 24].

139. [TURNER 1983, p. 97], [LOCQUENEUX 2009, p. 13].

140. Pour des détails sur les machines pneumatiques commercialisées au début du XIX^e siècle, voir : [TURNER 1983, p. 96-106].

141. VARIGNON le définit ainsi : « Manomètre ou Machine pour trouver le rapport des raretés ou raréfactions de l'Air naturel d'un même lieu en différens tems, ou de différens lieux en un même ou en différens tems » [Document d'archive en ligne : *Célébrations nationales 2005, sciences et techniques 2009*, consulté en juillet 2014].

142. En France, par les fabricants Desbordes, Galy-Cazalat, Decoudun, Richard [DAUMAS et GILLE 1969, p. 86-87].

manomètre de BOURDON

Type de manomètre basé sur la déformation d'un tube métallique roulé en spirale, se déformant sous l'effet de la pression et provoquant le déplacement d'un index ¹⁴³. Le manomètre métallique d'Eugène BOURDON (1808–1884) rencontre un grand succès à partir de 1849 mais il n'est pas sûr qu'il en soit l'inventeur. Il en aurait donné la première réalisation pratique. [260](#), [502](#)

marmite de PAPIN

Marmite présentée en 1681 par Denis PAPIN (1647–1712) permettant d'atteindre des températures d'ébullition de l'eau supérieures à 100°C. Elle était destinée à l'origine à faire cuire de la viande et ramollir des os, d'où son autre nom : « digesteur ». Elle est constituée d'un cylindre en fonte fermé par un couvercle avec joint maintenue en place par une vis. Un orifice obturé par un système de levier et masselotte constitue une soupape. On pouvait atteindre des pressions de 18 à 19 bars et des températures de 210°C ¹⁴⁴. [192](#), [270](#)

matras

Récipient à fond plat et à col étroit ressemblant à une fiole. [191](#)

microscope

Permet d'obtenir une image agrandie d'un objet proche et petit. Il connaît de grands progrès dans les années 1810/1820 grâce à la conceptions d'objectifs achromatiques ¹⁴⁵. [118](#)

moufle

Élément en métal ou en terre réfractaire permettant de soumettre un corps à la chaleur en le protégeant du contact de la flamme. [83](#)

pipette DOYÈRE

Pipette permettant le transvasement de gaz par un mouvement de mercure ¹⁴⁶. [190](#)

polarimètre

Le polarimètre permet de mesurer le pouvoir qu'ont certaines substances chimiques de dévier la direction de polarisation de la lumière. Ces substances, dites « optiquement actives » peuvent être des espèces biochimiques comme les sucres en solution, des huiles mais aussi des cristaux. Jean-Baptiste BIOT conçoit et utilise un polarimètre à partir des années 1810 et énonce en 1812 les lois de la polarisation ¹⁴⁷. [29](#), [118](#)

pompe de GEISLER

Machine à vide conçue par Johann Heinrich Wilhelm GEISLER dans les années 1850. Basée sur un mouvement alternatif de mercure obtenu par déplacement d'un réservoir ¹⁴⁸. [268](#), [271](#), [278](#), [280](#), [290](#), [292](#), [326](#), [349](#), [420](#)

143. *Ibid.*, p. 86-87.

144. Voir [GILLE 1965, p. 455] ainsi que le site [En ligne : *Digesteur ou marmite de Papin p. d.*, consulté en janvier 2017].

145. FRAUNHOFER collabore à la mise au point de ce type d'objectif entre 1806 et 1811 chez le fabricant d'instruments *Reichenbach et Liebherr*. A la moitié du XIX^e siècle, le fabricant londonien Joseph Jackson LISTER conçoit des modèles de microscopes très réputés [TURNER 1983, p. 167].

146. [BERTHELOT 1868, p. 138].

147. Pour approfondir cette question voir : [ROSMORDUC 1984].

148. TURNER 1983, p. 104.

pompe de SPRENGEL

Machine à vide conçue par Hermann Johann Philipp SPRENGEL dans les années 1860. Basée sur le principe de la trompe à vide : le vide est créé par l'aspiration due à la chute de mercure ¹⁴⁹. [262](#), [290](#), [420](#)

pyromètre à air

Pyromètre basé sur la mesure de la dilatation d'air sec. [286](#), [508](#)

spectrométrie de masse

Séparation en phase gazeuse réalisée dans un champ magnétique de molécules préalablement ionisées. La séparation dépend de leur rapport masse/charge électrique . [21](#), [29](#)

spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

Technique d'analyse basée sur le comportement de protons (noyaux d'hydrogène) contenus dans la molécule. En présence d'un champ magnétique intense, ils absorbent des ondes électro-magnétiques de longueur d'onde déterminée par les atomes auxquels ils ont liés . [21](#), [29](#)

terre à creuset

Argile réfractaire. [54](#)

thermobalance

Instrument mesurant la variation de masse d'un échantillon soumis à un flux thermique. [439](#)

thermocouple

Instrument de mesure de la température basé sur la différence de potentiel électrique apparaissant entre deux soudures liant deux fils métalliques différents. Une soudure est placée dans la zone dont on mesure la température et l'autre est maintenue à une température de référence ¹⁵⁰. [394](#)

thermomètre à air

Voir [pyromètre à air*](#). [74](#), [210](#)

tube de LIEBIG

Élément de verrerie mis au point par LIEBIG en 1830 destiné au piégeage de gaz en vue d'une [analyse élémentaire*](#). Il est construit en forme de triangle et comporte cinq renflements sphériques destinés à piéger le gaz carbonique pour trois d'entre elles et à empêcher les débordements de liquide pour les deux autres. La forme ramassée et triangulaire de la pièce permet de la manier simplement au moment de la pesée ¹⁵¹. Au milieu des années 1830, l'appareil est très utilisé en France et en Allemagne ¹⁵². [28](#), [93](#), [420](#), [426](#)

tube d'HOFMANN

Tube initialement destiné à des mesures de densités de vapeur et inspiré d'un dispositif mis au point par GAY-LUSSAC (voir [appareil de mesure de densité de HOFMANN *](#)).

149. [Ibid.](#), p. 105.

150. Un historique est disponible dans : [LETTÉ 1999, p. 129-131].

151. Voir : [USSELMAN et al. 2005].

152. ROCKE 2000, p. 291.

C'est un tube gradué disposé verticalement pouvant atteindre jusqu'à un mètre de long. Il est placé sur une cuve à mercure et est entouré d'un manchon de verre dans lequel circule une vapeur (d'eau ou d'alcool par exemple) assurant la thermostatisation. La hauteur de colonne de mercure montant dans le tube permet de connaître la pression ¹⁵³. [314](#), [370](#)

vase de MARIOTTE

Récipient muni d'un soutirage de liquide dont le débit est rendu constant par ajout d'un tube traversant le bouchon de fermeture supérieure et descendant dans le flacon jusqu'à une hauteur déterminée. [55](#)

153. CAZENEUVE [1878](#), p. 104.

Liste des acronymes

AFAS

Association française pour l'avancement des sciences. [240](#), [312](#)

BAAS

British Association for the Advancement of Sciences. [117](#)

CNAM

Conservatoire nationale des arts et métiers. [67](#), [91](#), [120](#), [361](#), [446](#), [505](#)

ECAM

École centrale des arts et manufactures. [47](#), [50](#), [65](#), [72](#), [88](#), [89](#), [91](#), [123](#), [124](#), [176](#), [179](#), [200](#), [255](#), [258](#), [291](#), [378](#)

EMP

École des mines de Paris. [50](#), [52–54](#), [56](#), [57](#), [82](#), [89–91](#), [124](#), [129](#), [311](#), [344](#), [349](#), [351](#), [437](#), [444](#), [445](#), [488](#), [495](#), [499](#)

EMPCI

École municipale de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris. [438](#), [446](#)

EMSE

École des mineurs de Saint-Étienne. [89–91](#), [349–351](#), [363](#), [401](#)

ENS

École normale supérieure. [15](#), [16](#), [27](#), [36](#), [38](#), [39](#), [43](#), [45](#), [50](#), [51](#), [53](#), [55](#), [58](#), [61](#), [64](#), [71](#), [72](#), [81](#), [83](#), [92](#), [121–123](#), [125](#), [126](#), [129–131](#), [159](#), [168](#), [179](#), [191](#), [204](#), [212](#), [253](#), [255](#), [259](#), [261](#), [273](#), [283](#), [290](#), [292](#), [311](#), [312](#), [317](#), [325](#), [342](#), [343](#), [348](#), [349](#), [379](#), [384](#), [400](#)

EPC

École des Ponts-et-Chaussées. [316](#), [342](#)

EPHE

École pratique des hautes études. [27](#), [51](#), [171](#), [201](#), [253](#), [254](#), [256](#), [257](#), [344](#)

ESPP

École supérieure de pharmacie de Paris. [120](#), [122](#), [171](#), [179](#), [181](#), [183](#), [436](#), [438](#), [439](#)

ICN

Institut chimique de Nancy. [393](#), [436](#), [437](#), [505](#)

SCP

Société chimique de Paris. [97](#), [100](#), [113](#), [120](#), [125–127](#), [130](#), [145](#), [152](#), [159](#), [165](#), [203](#), [206–208](#), [240](#), [271](#), [312](#), [313](#)

SEIN

Société d'encouragement pour l'industrie nationale. [89](#), [92](#), [127](#)

SICF

Société des ingénieurs civils de France. [91](#)

SIM

Société de l'industrie minérale. [350](#), [351](#), [355](#)

Index des personnes

A

AIMÉ, Georges, 269
ALVERGNIAT, 185, 198, 210, 373
AMPÈRE, André-Marie, 486, 494
ANTZOULATOS, Evangelos, 16, 119, 165,
172, 187, 198, 227, 238–240, 368,
385, 490
ARNAUDON, 126
ARRHENIUS, Svante, 14, 391, 408
AUDOIN, Paul, 180, 258
AVOGADRO, Amedeo, 73, 494, 498

B

BABINET, Jacques, 270, 419
BACHELARD, Gaston, 15, 18, 106, 147
BAIRD, Davis, 20, 29, 141, 247
BALARD, Antoine-Jérôme, 45, 51, 170,
171, 177, 179, 181, 200, 254
BARBEROUSSE, Anouk, 303
BARBIER, Philippe, 192
BARRESWILL, Charles-Louis, 178
BAUD, E., 440
BAUDRILLARD, Jean, 31
BÉCHAMP, Antoine, 378
BECQUEREL, Edmond, 74, 132, 144, 291,
324
BEER, August, 506
BELL, frères, 128
BELL, Lowthian, 66, 446
BENETT, J.A., 28
BENFEY, Otto, 309
BENSAUDE-VINCENT, Bernadette, 13, 21,
99, 147, 164, 181, 390
BÉRARD, Jacques, 258
BERGMAN, Tobern, 114, 415, 486
BERNARD, Claude, 122, 152, 170, 254

BERNOULLI, Daniel, 307
BERT, Paul, 317, 351
BERTHELOT, Marcelin, 13, 34, 44, 115,
147, 169, 205, 232, 301, 303, 305,
317, 324, 331, 334, 339, 349, 363,
367, 369, 372, 382, 384, 386, 399,
440, 441, 492, 499
BERTHIER, Pierre, 54, 488, 490, 501
BERTHOLLET, Claude-Louis, 60, 93, 305,
342, 490, 497, 500
BERTOMEU SÁNCHEZ, José Ramon, 46
BERTOMEU-SÁNCHEZ, José-Ramon, 164,
390
BERZELIUS, Jöns Jacob, 23, 44, 83, 88,
115, 116, 217, 486, 487, 493, 494
BETHELL, 175
BIANCHI, 419
BIOT, Jean-Baptiste, 118, 170, 235, 270,
497, 509
BLACK, Joseph, 119, 413, 488, 489
BLONDEL, Christine, 28, 117
BODENSTEIN, Max, 14, 489
BOLTZMANN, Ludwig, 303
BONNEFOI, Jean, 440
BOUCHARDAT, Gustave, 193, 201
BOUDOUARD, Octave, 137, 393, 408, 446
BOULANGIER, 122
BOULLAY, Polydore, 225, 341, 342
BOURDON, Eugène, 509
BOUSSINGAULT, Jean-Baptiste, 52, 88, 89,
129
BOUTIGNY, Pierre Hippolyte, 109, 492
BOYLE, Robert, 24, 259, 297, 419, 486,
508
BRÉANT, Jean-Noël, 68

- BRENNI, Paolo, 260
 BRONGNIARD, Alexandre, 47
 BRUNNER, 77
 BULLIER, L., 507
 BUNSEN, Robert Wilhelm, 55, 59, 67, 92, 122, 208, 264, 350, 361, 363, 366, 383, 386
 BUTLEROV, Alexandre, 202
- C**
 CAGNIARD DE LATOUR, Charles, 192, 340
 CAHOURS, Auguste, 47, 50, 73, 91, 97, 127, 178, 211, 317, 341
 CAIL, J.-F., 181
 CAILLETET, Louis, 125, 162, 265, 348, 350, 401, 506
 CANNIZZARO, Stanislas, 111, 206
 CARDEIRO, Anna, 201
 CARNAP, Rudolph, 19
 CARNOT, Adolphe, 351
 CARNOT, Lazare, 116
 CARNOT, Nicolas Léonard Sadi, 26, 92, 116, 488, 499
 CARON, François, 23
 CARON, Henri, 56, 105, 132, 155, 256, 446
 CASTET, 182
 CAVENDISH, Henry, 147
 CAZENEUVE, Paul, 371
 CHABAUD, Victor, 199
 CHAIGNEAU, Marcel, 181
 CHAMPION, William, 77
 CHANCEL, Jean Joseph Louis, 340
 CHANU, Adolphe, 64
 CHAPPUIS, 68
 CHAPTAL, Jean-Antoine, 127, 342
 CHATONEY, 90
 CHEVALLIER, Jean-Baptiste Alphonse, 179
 CHEVENARD, Pierre, 348
 CHEVREUL, Michel-Eugène, 47, 152, 160, 182, 219, 254, 271, 272, 342
 CLAPEYRON, Émile, 116, 348, 356, 365, 367, 388, 391, 396, 491, 495
 CLAUSIUS, Rudolf Julius Emmanuel, 26, 116, 168, 303, 304, 306, 307, 348, 356, 365–367, 388, 396, 491, 495
- CLERC, 506
 COLAS, 176
 COLDING, Ludvig, 230
 COLLINET, 126
 COLLINS, Harry, 376
 COLSON, Albert, 342, 440
 COMBES, Louise, 311
 COMTE, Auguste, 160, 226
 CORENWINDER, 285, 288
 CORIOLIS, Gustave, 116
 COTELLE, 184
 COUPER, Archibald Scott, 202
 COUTURIER, 68
 CRAFTS, James Mason, 205, 311
 CROSLAND, Maurice, 342
 CULLEN, William, 413
 CUOQ, Pierre-Augustine, 68
 CURIE, Jacques, 312
 CURIE, Pierre, 312
- D**
 DALTON, John, 23, 100, 109, 117, 207, 217, 270, 488, 496
 DAMIEN, 446
 DANIELL, J.-F., 505
 D'ARSONVAL, Arsène, 507
 DASTON, Lorraine, 81
 DAUBENY, Charles, 118
 DAUBRÉE, Gabriel, 57, 351
 DAUMAS, Maurice, 27, 48, 66, 176
 DAVY, Humphry, 88, 118, 486, 489, 508
 DEBEREINER, 340
 DE DONDER, Théophile, 486
 DE FORCRAND, Robert, 367, 439
 DE LAIRE, Georges, 180
 DE RACHETTE, 71
 DE SÉNARMONT, Henri, 54, 56, 57, 129, 192, 311
 DE SOLLA PRICE, Dereck, 30
 DE SUSSEX, 60, 64
 DEBRAY, Henri, 43, 51, 55, 59, 64, 67, 71, 72, 83, 92, 93, 105, 140, 162, 165, 168, 211, 216, 255, 260, 265, 266, 273, 275, 289, 291–293, 369, 409
 DÉHÉRAIN, Pierre-Paul, 127, 438

DELAFOSSE, Gabriel, 312
 DELEPINE, Marcel, 183
 DELESSE, Achille, 89
 DELEUIL, Adrien, 260
 DELEUIL, Louis-Joseph, 259, 419
 DEMONDÉSIR, Paul, 163
 DEPREZ, Marcel, 361, 507
 DEROSNE, Charles, 181, 340
 DEROSNE, Jean-François, 181, 184
 DERVIN, 317, 326
 DES CLOIZEAUX, Alfred, 311
 DESBASSAYNS DE RICHEMONT, Eugène,
 55
 DESCARTES, René, 486
 DESMOUTIS, H., 68
 DIEUDONNÉ, Camille, 258
 DITTE, Alfred, 165, 256, 257, 283, 289,
 293, 299, 324, 326, 356, 446
 DONNY, François, 77
 DONNY, Jean-Jacques, 77
 DUFRÉNOY, Armand, 311
 DUHEM, Pierre, 22, 27, 269, 297, 365, 367,
 382, 384, 389, 390, 393, 397, 401,
 405, 446, 486, 497
 DULONG, Pierre Louis, 218
 DULOU, Raymond, 254
 DUMAS, Jean-Baptiste, 23, 46, 50, 59, 60,
 64, 72, 89–91, 99, 123, 127, 128,
 158, 170, 179, 200, 206, 207, 216,
 218, 225, 226, 258, 277, 316, 342,
 369, 401, 487, 488, 499, 503
 DUPUY DE LÔME, Henri, 258
 DURAND, Pierre, 351
 DUROCHER, Joseph, 57, 218
 DURUY, Victor, 253
 DUSART, Lucien, 204
 DUTROCHET, Henri, 130, 491
 DUVERNOY, Georges, 311
E
 EBELMEN, Jacques-Joseph, 53, 57, 62, 70,
 91, 348
 ÉLIE DE BEAUMONT, Léonce, 46, 90
 ELLISEN, Albert, 258
 ENGEL, Rodolphe, 35, 377, 401, 427

ESSON, William, 237, 302
F
 FARADAY, Michael, 21, 92, 127, 486
 FATET, Jérôme, 27
 FAUQUE, Danielle, 240, 254
 FAVÉ, 60
 FAVRE, Pierre-Antoine, 88, 120, 230, 358,
 505
 FERNET, Émile, 111, 122, 157, 161
 FERRANTI, 506
 FILHOL, Édouard, 292, 343
 FLECK, Ludwik, 16, 18, 107, 110, 111,
 125, 139, 143, 164, 243, 354, 390,
 402, 404
 FONTENEAU, Virginie, 82, 123
 FORTIN, Jean Nicolas, 117, 505, 507
 FOUCAULT, Michel, 18
 FOUQUÉ, Ferdinand, 53, 55, 90
 FOURASTIÉ, Jean, 66
 FOURCROY, Antoine-François, 225, 342
 FRANCKOWIAK, Rémi, 215
 FRANÇOIS, Maurice, 439
 FRANKLAND, Edward, 192, 202, 264, 268,
 501
 FRANKLIN, Benjamin, 161
 FRAUNHOFER, 509
 FRÉMY, Edmond, 36, 56, 83, 240, 254,
 316, 324, 438, 440
 FRIEDEL, Charles, 56, 201, 211, 214, 311,
 353, 438
 FRITSCH, 350
 FUMADE, 340
G
 GAILLARD, Maxence, 246
 GAL, Henri, 317, 342
 GALILÉE, 19, 28
 GALISON, Peter, 19, 25, 404
 GARCIA-BELMAR, Antonio, 164
 GARÇON, Anne-Françoise, 76, 81
 GAUTIER, Armand, 30, 201, 344, 397, 443
 GAUTIER, F., 350
 GAY-LUSSAC, Louis-Joseph, 23, 51, 60,
 73, 77, 89, 93, 95, 103, 178, 182,

207, 216–218, 225, 277, 340, 341,
418, 496, 503, 510

GEISON, Gerald, 296

GEISSLER, Johann Heinrich Wilhelm, 260,
509

GEOFFROY, Étienne-François, 215, 413

GERHARDT, Charles, 47, 48, 50, 111, 156,
178, 202, 225, 226, 500

GERNEZ, Désiré, 48, 53, 67, 88, 122, 123,
165, 264–266

GIBBS, Josiah Willard, 384, 385, 389, 396,
405, 486

GILLOT SAINT-ÈVRE, 256

GINGRAS, Yves, 85, 403

GIRARD, Aimé, 127, 178

GIRARD, Charles, 180, 201

GIROD DE L'AIN, Félix, 50

GMELIN, Leopold, 226

GODIN, Benoît, 403

GOSSE, 74

GOUPIL, Michelle, 13, 15, 95, 216, 485

GRAEBE, Carl, 175

GRAHAM, Thomas, 130, 226

GRANDEAU, Louis, 84, 122, 161, 206

GRIFFIN, John, 68, 117, 505

GRIGNARD, Victor, 193, 401

GRIMAUX, Édouard, 317, 342, 440

GROVE, William, 26, 72, 93, 101, 107, 109,
115, 118, 138

GRUNER, Emmanuel-Louis, 349, 350, 401,
446

GUERICKE, Otto von, 419

GUGGENHEIM, Edward-Armand, 309

GUICHARD, Marcel, 439

GULDBERG, Cato Maximilian, 17,
237–239, 302, 308, 316, 323, 334,
339, 381, 384, 391, 485, 494, 496

GUNTZ, Antoine Nicolas, 441, 507

GUYE, Charles-Eugène, 306, 492

GUYE, Philippe-Auguste, 15, 26, 306

GUYTON DE MORVEAU, Louis-Bernard,
68, 342

H

HACKING, Ian, 20, 25, 29, 31, 108, 247

HACKSPILL, Louis, 435

HALES, Stephen, 417

HALL, Charles, 507

HALL, James, 270

HANRIOT, M., 219

HARCOURT, Augustus Vernon, 237, 302

HASSENFRATZ, Jean-Henri, 82, 497

HAUTEFEUILLE, Paul, 56, 72, 84, 122,
126, 255, 256, 259, 277, 283, 287,
293, 295, 299, 318, 323, 324, 329,
332, 336, 349, 365, 366

HAÛY, René Just, 100, 498, 507

HÉLIER, Henri, 30, 344, 443

HELMHOLTZ, Hermann von, 116, 384, 389

HENNEL, Henry, 182

HÉROULT, Paul, 507

HESS, Germain, 230

HITTORF, 318, 323

HLASIWEST, 303

HOBBS, Thomas, 297

HOFMANN, August Wilhelm von, 175,
180, 184, 192, 203, 310, 504

HOLMES, Frederic L., 28, 216

HOOKE, Robert, 419

HORSTMANN, August, 239, 306, 365, 366,
379, 384, 388, 396, 401, 405, 491

HUTTON, James, 270

I

INGOLD, Christopher, 14

ISAMBERT, Ferdinand Nicolas, 256, 257,
272, 279, 281, 289, 293, 366, 379,
380, 382, 401, 440

J

JACOB, François, 20

JACOBI, Moritz von, 71

JACQUES, Jean, 182, 195

JAMIN, Jules, 116, 130

JANETY, Marc-Étienne, 68

JAUBERT, Georges-François, 175

JENSEN, William B., 303, 306, 368

JOANNIS, Jean, 440

JOLY, A., 257, 290

JOULE, Benjamin, 117

JOULE, James Prescott, 26, 115, 117, 230

JOULIN, Léon, 291, 343

JOUNIAUX, Alcide, 446

JOURDAIN, Charles, 254

JUNGFLEISCH, Émile, 181, 345

K

KÆCHLIN, Émilie, 311

KEKULÉ, Friedrich August, 202, 206, 306, 310, 313, 488

KIRCHHOF, Gottlieb S., 235

KIRCHHOFF, Gustav Robert, 208

KIRRMANN, Albert, 254

KLEIN, Ursula, 21, 23, 66, 82, 111, 182, 215, 219, 224, 225, 405, 406

KOLBE, Hermann, 192

KOPP, Hermann, 111, 206

KOSSO, Peter, 246

KOYRÉ, Alexandre, 19, 28

KRÖNIG, August Karl, 303

KUBINGA, Henk, 99, 109, 498

KUHLMAN, Julia, 303, 306

KUHN, Thomas, 19, 22, 251, 273, 298

L

LAFFITE, Jacques, 31

LAIDLER, Keith J., 309, 387

LAMBERT, Johann Heinrich, 505

LAMY, Claude-Auguste, 122, 289, 291

LAPLACE, Pierre-Simon de, 95, 114, 269, 489

LAPWORTH, Arthur, 14

LATOUR, Bruno, 21, 25

LAURENT, Auguste, 50, 55, 91, 148, 156, 178, 226, 306, 341, 487, 497

LAVOISIER, Antoine Laurent de, 23, 27, 68, 109, 114, 117, 147, 155, 269, 418, 488, 491, 503, 505

LE CHATELIER, Henry, 36, 137, 255, 256, 272, 289, 297, 341, 351, 361, 365, 367, 384, 385, 388, 389, 393, 394, 396, 401, 405, 446, 503, 507

LE CHATELIER, Louis, 65, 129

LE GARS, Stéphane, 14, 123

LE ROUX, Muriel, 66

LEBEAU, Paul, 438

LEBLANC, Félix, 80, 89, 90, 103, 218

LEBLANC, Nicolas, 67

LEBON, Philippe, 175

LECHARTIER, Georges, 122, 132, 144

LEFÈVRE, Wolfgang, 21, 82

LEIBNIZ, Gottfried Wilhelm, 116

LEMERY, Nicolas, 486

LEMOINE, Georges, 39, 191, 244, 252, 277, 284, 308, 315, 317, 319, 324, 333, 339, 345, 365, 371, 381, 384, 385, 396, 400, 405

LEPEUDRY, 258

LEROI-GOURHAN, André, 31

LESAGE, Georges-Louis, 307

LESCŒUR, Henri, 168, 257, 277

LETTÉ, Michel, 341

LEVERE, Trevor, 28

LEYBOLD, 263

LHERMITTE, Léon, 126

LICOPPE, Christian, 24, 161

LIEBEN, Adolf, 168, 210

LIEBERMANN, Carl, 175

LIEBIG, Justus von, 24, 53, 200, 226, 303, 510

LIEBREICH, 204

LIMBOURG, Jean-Philippe de, 413

LOCQUENEUX, Robert, 368

LOIR, 439

LOWRY, Thomas Martin, 14

LUND, E.-W., 237

M

MACQUER, Pierre-Joseph, 413

MAGENDIE, François, 179

MALAGUTI, Faustino, 50, 178, 217, 222, 229, 316, 330, 339, 341

MALLARD, François-Ernest, 351, 361

MANBY, Aaron, 180

MANGON, Hervé, 316

MARCELIN, René, 402, 407, 489

MARCHAND, Eugène, 232

MARESKA, Joseph, 77

MARGOTTET, 365, 378

MARGUERITTE, Frédéric, 125, 180, 350

MARIGNAC, Jean-Charles de, 124, 366

MASSIEU, François, 384, 396, 405

MATTHEY, George, 72, 84, 88
 MAXWELL, James Clerk, 303
 MAYER, Julius Robert von, 26, 115
 MEDARD, Louis, 28
 MÉGNIÉ, Pierre, 117
 MÉGNIÉ, Pierre-Bernard, 117, 507
 MELSENS, 89
 MÉNARD, Louis, 178
 MENIER, Émile, 33, 183
 MENIER, Gaston, 183
 MENIER, Jean-Antoine-Brutus, 183
 MERCKEL, 340
 MERLE, Henry, 65
 MÉTIVIER-PIGNON, Hélène, 257
 MEUSNIER, Jean-Baptiste, 117, 147, 507
 MEYER, Julius Lothar, 202, 500
 MICHAEL, Arthur, 310
 MICHEL, Jean-Marie, 180
 MICHELOT, Paul, 52, 89
 MILNE-EDWARDS, Henri, 254
 MOISSAN, Henri, 26, 401, 438, 506
 MOITESSIER, Albert, 377, 401, 427
 MOLES, Abraham, 31
 MONIER, 185
 MOREAU, Richard, 48
 MORELL, J.-B., 297
 MORIN, Paul-François, 64
 MORREN, François Auguste, 185, 195, 261
 MOSSELMAN, François-Dominique, 77
 MOUTIER, Jules, 365, 388
 MÜLLER, Paul-Thiébaud, 392
 MUSPRATT, James, 310
 MYERS, Jacob, 168

N
 NASMYTH, James, 192
 NAUMANN, Alexandre, 369, 379
 NAVIER, Henri, 116
 NÉNOT, Henri-Paul, 393, 438
 NERNST, Walther Hermann, 14, 310, 392, 397, 409, 489
 NEWTON, Isaac, 114, 486
 NOLLET, Jean Antoine, 161
 NYE, Mary Jo, 13–16, 21, 26, 49, 115, 309, 310

O

OERSTED, Hans-Christian, 486
 ORFILA, Mateu, 46, 127, 200
 OSTWALD, Friedrich Wilhelm, 14, 408, 409, 491

P

PAPIN, Denis, 509
 PAQUOT, Catherine, 50, 127, 129, 258
 PASCAL, Paul, 36
 PASTEUR, Louis, 50, 51, 108, 118, 123, 254–256
 PAYEN, Anselme, 89, 91, 99, 235, 498, 505
 PAYER, 218
 PÉAN DE SAINT-GILLES, Léon, 115, 178, 187, 190, 205, 219, 237, 305, 320, 399
 PEBAL, Leopold von, 124, 208, 210
 PELABON, Henri, 446
 PÉLIGOT, Eugène, 88, 89, 91, 120, 129
 PELLETIER, 342
 PELOUZE, Eugène, 180
 PELOUZE, Jules, 24, 46, 53, 71, 129, 162, 170, 173, 176, 177, 180, 182, 184, 188, 192, 218, 341
 PERKIN, William Henry, 175, 203
 PERRIN, Jean, 401
 PERSOZ, Jean-François, 235
 PESLIN, Henri, 356, 365
 PETIT, Axel, 16
 PFAUNDLER, Leopold, 168, 300, 302, 308, 310, 316, 366, 387, 396, 401, 405
 PLATEAU, Jean, 66
 PLAYFAIR, Lyon, 192
 PONCELET, Jean-Victor, 67, 116
 POURCEL, Alexandre, 349
 PREVOST, Pierre, 306, 492
 PROUST, Joseph Louis, 96, 217, 496

Q
 QUENESSEN, François-Adrien, 68
 QUENEVILLE, Gustave, 127

R
 RAOULT, François-Marie, 116, 118, 272
 RASPAIL, François-Vincent, 502

- RÉGNAULD, Jules, [120](#), [156](#)
 RÉGNAULT, Victor, [80](#), [89](#), [93](#), [97](#), [129](#),
[170](#), [179](#), [235](#), [258](#), [303](#), [312](#), [357](#),
[506](#)
 REINHARDT, Carsten, [21](#), [28](#)
 RENAN, Ernest, [170](#)
 REYNOSO, Alvaro, [178](#), [205](#)
 RICHE, [438](#)
 RIDDERVOLD, Hans, [237](#)
 RIGAUT, [438](#)
 RIVOT, Louis-Édouard, [52](#), [53](#), [60](#), [77](#), [89](#),
[91](#), [94](#), [104](#), [132](#)
 ROBINSON, [208](#), [210](#)
 ROBINSON, Robert, [14](#)
 ROCKE, Alan, [99](#), [206](#), [207](#), [498](#)
 ROLLAND, Eugène, [67](#), [175](#)
 ROOT-BERNSTEIN, Robert Scott, [13](#), [16](#)
 ROSE, Heinrich, [64](#)
 ROTSCCHILD, Edmond de, [439](#)
 ROUSSEAU, Émile, [60](#)
 ROUSSEAU, Jean-Jacques, [60](#)
 RUHM KORFF, Heinrich Daniel, [504](#)
 RUMFORD, Benjamin, [489](#)
- S**
- SABATIER, Paul, [35](#), [193](#), [197](#), [393](#), [401](#)
 SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Charles, [46](#),
[89](#), [277](#), [317](#)
 SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Émile, [90](#), [258](#)
 SAINTE-CLAIRE DEVILLE, Henri, [16](#), [34](#),
[43](#), [45–69](#), [71–74](#), [76](#), [77](#), [80](#), [81](#),
[83](#), [84](#), [88–97](#), [99–111](#), [113](#), [115](#),
[117](#), [119–121](#), [123](#), [126–129](#), [131](#),
[132](#), [134–136](#), [138–141](#), [143](#), [144](#),
[146](#), [147](#), [149–167](#), [170](#), [172](#), [179](#),
[181](#), [185](#), [188](#), [190](#), [195–201](#), [203](#),
[205–212](#), [214](#), [216](#), [221](#), [228](#), [229](#),
[239–241](#), [244](#), [254–259](#), [262](#),
[264–269](#), [288](#), [289](#), [293](#), [295](#), [297](#),
[299](#), [303](#), [306](#), [308](#), [317](#), [320](#), [344](#),
[348](#), [349](#), [353–356](#), [369–371](#),
[373–376](#), [378](#), [379](#), [386](#), [390](#), [400](#),
[423](#), [425](#), [427](#), [439](#), [446](#), [496](#), [497](#)
 SALET, Georges, [212](#)
 SALLERON, Jules, [260](#)
 SALOMON-BAYET, Claire, [24](#)
 SAURIA, Charles, [340](#)
 SAVARD, François-Auguste, [68](#)
 SAVART, Félix, [269](#)
 SCHAFFER, Simon, [24](#), [158](#), [259](#), [297](#)
 SCHEELE, Karl, [340](#)
 SCHLÆSING, Théophile, [67](#), [92](#), [163](#), [175](#),
[423](#)
 SCHROEDER VAN DER KOLK, Hendrik
 Willem, [166](#), [269](#), [302](#), [304](#), [319](#)
 SCHRËTTER, Anton von, [317](#), [340](#)
 SCHÜTZENBERGER, Paul, [171](#), [254](#), [344](#),
[440](#), [446](#)
 SECCHI, [264](#)
 SÉRULLAS, Georges, [182](#), [203](#), [339](#), [342](#)
 SERVOS, John W., [409](#)
 SETTLE, Thomas B., [29](#)
 SHAPIN, Steven, [24](#), [158](#), [259](#), [297](#)
 SIBUM, Otto, [117](#)
 SIEMENS, [506](#)
 SILBERMAN, Jean-Thiébaud, [120](#), [230](#),
[358](#), [505](#)
 SIMONDON, Gilbert, [31](#)
 SOBRERO, Ascanio, [178](#)
 SOLER, Léna, [25](#), [376](#), [405](#)
 SOLVAY, Ernest, [175](#)
 SOUBEIRAN, Eugène, [217](#), [235](#)
 SPRENGEL, Hermann Johann Philipp, [263](#),
[510](#)
 STAHL, Georg Ernst, [114](#), [486](#), [499](#)
 STAS, Jean-Servais, [47](#), [420](#)
 STEINLE, Friedrich, [105](#), [107](#), [245](#), [404](#),
[407](#)
 STENGERS, Isabelle, [13](#), [23](#), [99](#), [181](#)
- T**
- TACHOIRE, Henri, [28](#)
 THENARD, Louis Jacques, [46](#), [48](#), [58–60](#),
[77](#), [82](#), [88](#), [101](#), [103](#), [127](#), [216](#),
[217](#), [219](#), [309](#), [340](#), [341](#), [499](#)
 THIERS, Louis Adolphe, [126](#)
 THOMAS, Léonce, [91](#)
 THOMAS, Sully, [440](#)
 THOMSEN, Julius, [229](#), [230](#), [239](#), [499](#), [500](#)
 THOMSON, Thomas, [130](#), [297](#)

- THOMSON, William, 26, 116
 TISSIER, Alexandre, 60
 TISSIER, Charles, 60
 TOMIC, Sacha, 176, 184
 TORRICELLI, Evangelista, 263, 504
 TOURANGIN, Victor, 50
 TROOST, Léon, 53, 57, 72, 84, 88, 97, 122,
 131, 206, 209, 255, 277, 287, 295,
 318, 323, 349, 366, 369, 377, 382,
 438, 439, 503, 504
 TURNER TATE, Thomas, 419
 TURNER, Gerard l'Estrange, 262
- U**
 UBALDINI, 126
 URBAIN, Georges, 439
- V**
 VAN HELMONT, Jean-Baptiste, 493
 VAN'T HOFF, Jacobus Henricus, 14, 27,
 239, 386, 397, 401, 408, 409
 VARIGNON, Pierre, 508
 VAUQUELIN, Louis-Nicolas, 68, 179, 342
 VENEL, Gabriel-François, 22
 VERDET, Émile, 115, 159, 230, 501
 VERGUIN, Emmanuel, 175
 VIARD, 51
 VICAIRE, Eugène, 264, 350, 352, 361, 363,
 382, 401
 VICAT, Louis, 52, 351
 VIDY, 504
 VILLARD, Paul, 440
 VIOLLE, Jules, 506
- VOLTA, Alessandro, 118
- W**
 WAAGE, Peter, 17, 237–239, 302, 308, 316,
 323, 334, 339, 381, 384, 391, 485,
 494, 496
 WANKLYN, James Alfred, 208, 210
 WAQUET, Françoise, 20, 148
 WASSERMANN, 18
 WATT, James, 296, 508
 WELDON, Walter, 440
 WENZEL, Carl Friedrich, 309
 WIEDEMANN, 277
 WIESNEGG, 55, 56, 84, 88, 92, 185, 190,
 246
 WILHELMY, Ludwig, 14, 17, 233, 234,
 238, 309, 335, 501
 WILLIAMSON, Alexander, 192, 205, 226,
 305, 307, 309, 490, 500
 WILLIOT, Jean-Pierre, 181
 WILLM, Edmond, 345, 446
 WILSON, Daniel, 180
 WILSON, Margueritte, 180
 WILSON, T.-L., 507
 WISNIAK, Jaime, 255
 WÖHLER, Friedrich, 58, 59, 127, 319
 WOOLGAR, Steve, 21
 WURTZ, Charles Adolphe, 24, 39, 44, 125,
 127, 156, 169, 200–205, 210, 211,
 214, 224, 226, 232, 240, 254, 301,
 303, 311–314, 339, 342, 344,
 368–370, 372, 382, 400

Index des lieux

A

- Académie de Göttingen, [127](#)
- Académie de Rouen, [413](#)
- Académie des sciences (France), [34](#), [48](#), [49](#), [58](#), [59](#), [89](#), [117](#), [126](#), [130](#), [162](#), [196](#), [198](#), [199](#), [215](#), [264](#), [370](#), [372](#), [375](#)
- Académie des sciences de Saint-Pétersbourg, [71](#)
- Académie des sciences et des lettres de Christiana (Oslo), [237](#)
- Académie des sciences, belles-lettres et arts de Besançon, [48](#)
- Académie royale de France, [215](#)
- Apothicaire DUPUY à La Fère (Aisne), [179](#)

C

- CASTET, fabricant de corps gras, [182](#)
- Collège de France, [45](#), [46](#), [90](#), [122](#), [128](#), [152](#), [170](#), [179](#), [181](#), [192](#), [235](#), [269](#), [342](#), [344](#), [446](#), [499](#)
- Collège de Meaux, [438](#)
- Collège HENRY IV, [170](#)
- Collège Sainte-Barbe (collège Rollin), [46](#)
- Collège Stanislas, [365](#)
- Comité international des poids et mesures, [258](#)
- Compagnie anglaise du gaz, [179](#)
- Compagnie parisienne du gaz, [90](#), [162](#), [177](#), [180](#), [181](#), [258](#)
- Congrès de Karlsruhe, [156](#), [206](#), [207](#)
- Conservatoire nationale des arts et métiers (CNAM) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- Cours de chimie appliquée aux arts industriels de Lille, [179](#)

E

- École centrale des arts et manufactures (ECAM) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École centrale des travaux publics, [341](#)
- École d'application de l'artillerie et du génie de Metz, [270](#)
- École d'application des manufactures de l'État, [47](#), [163](#)
- École de médecine de Caen, [440](#)
- École de médecine et de pharmacie de Toulouse, [292](#)
- École de pharmacie de Montpellier, [440](#)
- École des mines de Paris (EMP) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École des mineurs de Saint-Étienne (EMSE) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École des Ponts-et-Chaussées (EPC) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École militaire de Mézières, [147](#)
- École municipale de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris (EMPCI) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École nationale des Beaux-Arts, [446](#)
- École normale supérieure (ENS) : voir la liste des acronymes, [514](#)
- École Polytechnique, [47](#), [60](#), [88–90](#), [95](#), [124](#), [127](#), [178](#), [179](#), [255](#), [256](#), [316](#), [341](#), [344](#), [348](#), [365](#), [366](#), [437](#), [440](#), [444](#), [445](#)
- Ecole polytechnique de Zürich, [116](#)
- École pratique des hautes études (EPHE) : voir la liste des acronymes, [514](#)

École préparatoire de Sainte-Barbe, 365
 École royale militaire de Bruxelles, 47
 École Sainte-Geneviève de Versailles, 193
 École spéciale de pharmacie de Strasbourg,
 225
 École supérieure de pharmacie de Paris
 (ESPP) : voir la liste des
 acronymes, 514
 Établissements Cail et Cie, 181
 Exposition universelle de Londres de 1851,
 260, 419
 Exposition universelle de Londres de 1862,
 183
 Exposition universelle de Paris de 1855,
 340, 419
 Exposition universelle de Paris de 1867,
 258

F

Fabricant d'instruments

ACUUM, 117
 ALVERGNIAT, 121, 185, 190, 198, 199,
 210, 246, 260, 262, 268, 280, 292,
 320, 327, 373, 376
 BUTTON, 117
 COLLOT, 61
 DECOUDUN, 508
 DESBORDES, 508
 GALY-CALAZAT, 508
 GRIFFIN and GEORGES firm, 117
 KNIGHT, 117
 LISTER, 509
 REICHENBACH et LIEBER (optique),
 509
 RICHARD, 508
 RUHMKORFF, 504
 SALLERON, 260
 WIESNEGG, 55, 84, 88, 92, 185, 190,
 246, 263

Fabrique DEROSNE et CAIL, 181
 Faculté de médecine de Louvain, 47
 Faculté de médecine de Montpellier, 344,
 377, 378, 401, 427
 Faculté de médecine de Nancy, 378
 Faculté de médecine de Paris, 200, 201,

254, 345, 445
 Faculté de médecine de Strasbourg, 200
 Faculté de médecine et de pharmacie de
 Lille, 257, 436
 Faculté des sciences de Besançon, 48, 256,
 425
 Faculté des sciences de Bordeaux, 50, 193,
 393, 436
 Faculté des sciences de Caen, 257, 289, 436
 Faculté des sciences de Grenoble, 393
 Faculté des sciences de Lille, 445, 446
 Faculté des sciences de Lyon, 393, 436,
 439, 446
 Faculté des sciences de Marseille, 185, 195,
 261
 Faculté des sciences de Montpellier, 436,
 440, 444
 Faculté des sciences de Nancy, 441
 Faculté des sciences de Paris, 47, 120, 170,
 200, 201, 254, 257, 269, 316, 436,
 437
 Faculté des sciences de Poitiers, 256, 281,
 436, 437
 Faculté des sciences de Rennes, 50, 122,
 185, 218, 339, 384, 393
 Faculté des sciences de Strasbourg, 311
 Faculté des sciences de Toulouse, 193, 292,
 393
 Forges de Charenton, 179, 180
 Forges de Chênecières et de Villotte
 (Bourgogne), 348
 Forges de Terrenoire, 350
 Forges du Creusot, 180

H

Hôpital de la Salpêtrière, 179

I

Institut agronomique de Versailles, 200
 Institut Catholique de Paris, 316, 326
 Institut chimique de Nancy (ICN) : voir la
 liste des acronymes, 514
 Institut de physique de Lille, 446

J

Jardin royal des plantes, 215

K

King's College (Londres), 505

L

Laboratoire de BUNSEN à Heidelberg, 122

Laboratoire de chimie au dépôt central de Paris, 56

Laboratoire de chimie biologique-Faculté de médecine de Paris, 201

Laboratoire de chimie de BALARD au Collège de France, 15, 170, 174, 177, 199, 254, 399

Laboratoire de chimie de la Sorbonne, 64, 393

Laboratoire de chimie de l'École normale supérieure, 50, 61, 71, 83, 117, 121, 125, 151, 196, 208, 253, 292, 369, 436

Laboratoire de chimie de WURTZ (Faculté de médecine de Paris), 201, 212, 254, 302, 311, 344, 369, 372

Laboratoire de chimie organique de BERTHELOT au Collège de France, composante de l'EPHE, 171, 192, 193, 254, 262, 372, 441

Laboratoire de chimie pratique et industrielle de la Faculté des sciences de Paris, 439

Laboratoire de DE FORCRAND (Faculté des sciences de Montpellier), 440

Laboratoire de DUMAS de la rue Cuvier, 47, 341

Laboratoire de FRÉMY (École Polytechnique), 318, 326, 339

Laboratoire de FRÉMY (Muséum de Paris), 183, 254, 438

Laboratoire de l'Arsenal de LAVOISIER, 117

Laboratoire de LIEBIG (Université de Giessen), 24, 53, 200, 201, 203

Laboratoire de Lyon PLAYFAIR (Londres), 192

Laboratoire de Saint-Gobain (Paris), 440

Laboratoire de SCHÜTZENBERGER puis LE CHATELIER au Collège de

France, 445

Laboratoire de T. THOMSON à Glasgow, 297

Laboratoire d'exercice de chimie pathologique-Faculté de médecine de Paris, 201

Laboratoire pratique d'enseignement de PELOUZE (laboratoire privé), 170, 178

Laboratoire provisoire de la Faculté des sciences de Paris, rue Michelet, 438

Lycée BONAPARTE, 255

Lycée Charlemagne, 51, 257

Lycée NAPOLÉON, 255

M

Maison Menier, 183

Manufacture de Javel, 64

Manufacture de porcelaine de Bayeux, 74

Manufacture de Sèvres, 50, 127, 218

Manufacture des tabacs de Strasbourg, 67

Manufactures de Saint-Gobain, 179

Mines de plomb argentifère de Poullaouen-Huelgoat, 80, 89

Mines et fonderies de zinc de la Vieille-Montagne, 60, 77

Ministère de la marine, 258

Ministère de l'Instruction publique, 253

Monnaie de Paris, 50, 68, 71, 72, 179

Muséum d'histoire naturelle de Paris, 152, 182, 311

P

Péchiney, 65

Pharmacie CADET-DEROSNE, 181

Pharmacie centrale de France, 183

Poudrerie de Toulouse, 291

R

Royal College of chemistry-Londres, 175

Royal Institution de Londres, 127

S

Société d'Arcueil, 95

Société de physique et d'histoire naturelle de Genève, 119

Société des produits chimiques d'Alais et
de la Camargue, 65

Société La Fuchsine, 180

Société Paul Morin et Compagnie, 65, 72

Société pour l'éclairage de Paris, 180

Société RENARD, 180

Sorbonne, 46, 50, 56, 116, 254, 255, 257,
311, 312, 351, 393, 438, 439

U

Université de Berlin, 235

Université de Bonn, 260

Université de Christiana, 237

Université de Copenhague, 230

Université de Giessen, 24, 235

Université de Glasgow, 130

Université de Graz, 303

Université de Leeds, 14

Université d'Heidelberg, 208, 235, 361,

366

Université d'Innsbruck, 303

Université d'Oxford, 118, 237

Université Technologique de
Belfort-Montbéliard, 31

Université Technologique de Compiègne,
31

University College de Londres, 226

Usine d'aluminium
d'Amfreville-la-mi-voie, 64

Usine de céruse GERHARDT de
Hangenbieten, 47

Usine de Javel, 60, 64

Usine des frères Tissier à
Amfreville-la-mi-voie, 64

Usine MENIER de Noisiel, 35, 183

Usine Rousseau Frères, 60, 64

Usines des frères BELL à Newcastle, 66,
128

Index des appareils de laboratoire

A

- Acétylène-Synthèse dans « l'œuf électrique » (M. BERTHELOT), [195](#)
- Acide cyanique-transformation en acide cyanurique (L. TROOST, P. HAUTEFEUILLE), [318](#)
- Acide formique-Détection d'une augmentation de température lors de la décomposition (M. BERTHELOT), [198](#)
- Acide iodhydrique-dissociation (G. LEMOINE), [326](#)
- Acide iodhydrique-dissociation (P. HAUTEFEUILLE), [283](#)
- Acide nitrique anhydre-préparation (H. DEVILLE), [48](#), [425](#)
- Acide sélénhydrique-dissociation (A. DITTE), [285](#)
- Acide tellurhydrique-dissociation (A. DITTE), [287](#)
- Acide titanique-cristallisation par la technique de l'agent minéralisateur (P. HAUTEFEUILLE), [283](#)
- Acier MARTIN (A. POURCEL), [349](#)
- Aldéhyde formique (méthanal)-Préparation (C. FRIEDEL), [312](#)
- Aluminium-préparation (H. DEVILLE), [59](#), [62](#)
- Aluminium-préparation par électrolyse (H. DEVILLE, R. W. BUNSEN), [59](#), [117](#)
- Ammoniac-dissociation (H. DEVILLE), [208](#)
- Analyse minérale par voie moyenne-étape de voie sèche (H. DEVILLE), [53](#)
- Argent-réaction sur la vapeur d'eau et

rochage (V. RÉGNAULT), [103](#)

Azote-préparation (H. DEVILLE), [123](#)

B

- Bromhydrate d'amylène-densités (C. WURTZ), [211](#)
- Bromure de propylène-Réaction sur le brome (C. WURTZ), [204](#)

C

- Carbamate d'ammoniaque-dissociation (A. MOITESSIER, R. ENGEL), [379](#)
- Carbamate d'ammoniaque-dissociation (F.-N. ISAMBERT), [380](#)
- Carbonate de calcium-action d'un acide et limitation par la pression de gaz dégagé (G. AIMÉ), [269](#)
- Carbonate de calcium-dissociation (H. DEBRAY), [267](#)
- Carbonate de calcium-dissociation (H. DEVILLE), [155](#)
- Carbonates de manganèse, argent et plomb-dissociation (L. JOULIN), [292](#)
- Carbures pyrogénés-étude des équilibres dans un eudiomètre (M. BERTHELOT), [195](#)
- Carbures pyrogénés-étude des équilibres dans une cloche courbe (M. BERTHELOT), [194](#), [213](#)
- Carbures pyrogénés-Synthèse dans des appareils de distillation sèche (M. BERTHELOT), [172](#)
- Carbures pyrogénés-Synthèse dans des tubes ouverts (M. BERTHELOT), [173](#)

Chauffage au bain d'huile
(E. FRANKLAND), 192

Chauffage au charbon pour bains d'huile
(M. BERTHELOT, début des années
1850), 189

Chauffage « au rouge » de tubes
(M. BERTHELOT), 189

Chlorhydrate d'ammoniac-détection d'une
augmentation de température lors
de la combinaison (H. DEVILLE),
209

Chlorhydrate d'ammoniac-Détection d'une
augmentation de température lors
de la formation (H. DEVILLE), 198

Chlorhydrate d'ammoniac-dissociation
(H. DEVILLE), 208

Chlorure (sesquichlorure) de
silicium-dissociation en appareil
ouvert (L. TROOST et
P. HAUTEFEUILLE), 287

Chlorure d'aluminium-préparation
(H. DEVILLE), 62

Chlorure de benzoyle-Mise en évidence
(C. FRIEDEL), 205

Chlorure de magnésium-dissociation
(H. DEVILLE et H. CARON), 155

Chlorures ammoniacaux-dissociation (F.
N. ISAMBERT), 279

Contractions de volumes-mélanges de
liquides (H. DEVILLE), 120

Contrôle de la température de bains
chauffés au gaz (M. BERTHELOT
et L. PÉAN DE SAINT-GILLES),
190

Cyanogène et paracyanogène-isomérisation
dans un appareil manométrique
(L. TROOST et
P. HAUTEFEUILLE), 277

D

Dard du chalumeau-analyse des gaz et
dissociation (H. DEVILLE), 135,
154

Densités de vapeurs-mesures (H. DEVILLE,
L. TROOST), 74, 96

Dérivé chloré de l'oxyde de
méthyle-Équilibre de dissociation
(C. FRIEDEL), 313

Dérivé chloré de l'oxyde de
méthyle-Préparation
(C. FRIEDEL), 313

« Digesteur » haute pression
(E. FRANKLAND, J. NASMYTH),
192

Dioxyde de carbone-dissociation dans tube
garni de morceaux de porcelaine
(H. DEVILLE), 133, 154

Distillations sèches (J. PELOUZE), 180

E

Eau-dissociation dans tube garni de
morceaux de porcelaine
(H. DEVILLE), 154

Eau-dissociation dans tube garni de
morceaux de
porcelaine(H. DEVILLE), 133

Eau-dissociation et tube poreux
(H. DEVILLE), 129, 154

Éther composé-Synthèse (C. FRIEDEL),
205

Étuve à air (TROOST-HAUTEFEUILLE,
1868), 278

F

Fer et oxyde de fer, oxydation/réduction
(DEBRAY, 1857), 93

Fer-oxydation par la vapeur d'eau
(H. DEBRAY), 93

Fer-oxydation par la vapeur d'eau
(H. DEVILLE), 288

H

Hydrate d'acide iodique-dissociation
(A. DITTE), 285

Hydrate de chloral-dissociation
(A. MOITESSIER, R. ENGEL), 379

Hydrate de chloral-dissociation
(L. TROOST), 370

Hydrate de chloral-dissociation par des
appareils détectant une

- augmentation de température
(C. WURTZ, M. BERTHELOT), 372
- Hydrates de sels-dissociation
(H. DEBRAY), 275
- Hydrogène-production (H. DEVILLE), 69
- L**
- Laboratoire haute pression pour l'étude des
flammes (H. DEVILLE), 264
- Laboratoire haute pression pour réactions
libérant des gaz (L. CAILLETET),
265
- Litharge-réaction sur la vapeur d'eau et
rochage (F. LEBLANC,
H. DEVILLE), 103, 155
- M**
- Magnésium-distillation (H. DEVILLE), 61
- Magnésium-préparation (H. DEVILLE), 61
- Mesures de températures de combustion
(R. BUNSEN), 361
- O**
- Osmium-fusion (H. DEVILLE), 70
- Oxyde d'amyle-Synthèse (C. FRIEDEL),
205
- Oxyde de zinc-réduction et étude de la
dissociation (H. DEVILLE,
L. RIVOT), 94, 104
- Oxydes de fer-réduction par l'hydrogène
(H. DEBRAY), 93
- Oxygène-production (H. DEVILLE), 69
- P**
- Perchlorure de phosphore-dissociation
(H. DEVILLE), 211
- Peroxyde d'azote-dissociation (G. SALET),
211
- Phosphore-allotropie (G. LEMOINE), 320
- Phosphore-transformation allotropique
(L. TROOST, P. HAUTEFEUILLE),
319
- Platine-fusion (H. DEVILLE), 68
- Potassium-préparation (L.-J. THENARD,
L.-J. GAY-LUSSAC), 77
- Potassium-préparation et étude de la
dissociation (H. DEVILLE), 103
- Pyromètre basé sur la dissociation d'un
solide (A. LAMY), 291
- S**
- Sélénium-préparation (DITTE), 286
- Silicium-préparation (H. DEVILLE), 61
- Silicium-préparation par électrolyse
(H. DEVILLE), 117
- Sodium-préparation (H. DEVILLE), 59, 61,
77
- Sulfhydrate d'ammoniaque-dissociation (F.
N. ISAMBERT), 380
- Sulfure de carbone-Équilibre de
décomposition dans deux tubes
coaxiaux (M. BERTHELOT), 197
- Synthèses minérales à partir de fluorures
métalliques (H. DEVILLE et
CARON), 56
- Synthèses minérales par agent
minéralisateur, 56, 155
- T**
- Technique des vases clos
(M. BERTHELOT), 188, 191
- Techniques de vases clos
(E. FRANKLAND), 192
- Techniques de vases clos pour synthèse
minéralogique (H. DE
SÉNARMONT), 192
- Tube muni d'un manomètre à mercure
latéral placé dans un bain
thermostaté pour la dissociation
d'un solide (1868-1873), 275
- Tubes chaud et froid (H. DEVILLE), 134,
154

Index des appareils et procédés industriels

A

Acide stéarique-bougie (CHEVREUL et GAY-LUSSAC), [183](#)

Alcalis de l'opium-préparation (M. BERTHELOT, É. MENIER), [183](#)

Alcool-Synthèse à partir de l'éthylène, [182](#)

Allumettes-fabrication (historique), [339](#)

Aluminium-fabrication (H. DEVILLE), [62](#), [66](#)

Aluminium-fabrication (H. DEVILLE, P. MORIN, H. MERLE), [65](#)

B

Bleu de quinoléine-préparation (M. BERTHELOT, É. MENIER), [183](#)

C

Carbonate de sodium (soude)-fabrication (procédé LEBLANC), [65](#), [67](#)

Carbonate de sodium (soude)-fabrication (T. SCHLÆSING, E. ROLLAND), [67](#)

Chlore (fabrication-procédé DEACON), [334](#)

Chlore (Procédé WELDON), [440](#)

Chlorure d'aluminium-fabrication (H. DEVILLE), [62](#)

Colorants de synthèse, [175](#)

E

Essence de Gaulthéria-préparation (M. BERTHELOT, É. MENIER), [183](#)

F

Fermentation des tabacs-régulateur (T. SCHLÆSING), [423](#)

Fonte-déphosphoration au convertisseur BESSEMER, [349](#)

Four de métallurgie à sciure de bois (LUNDIN), [350](#)

Foyers de combustion des pétroles (DEVILLE, AUDOIN, DIEUDONNÉ, DUPUY DE LÔME), [258](#)

G

Gaz de hauts fourneaux-appareil de prélèvement (L. CAILLETET), [349](#)

Gaz d'éclairage-Usine de production, [175](#)

Goudrons de houille, [175](#)

Goudrons de houille-Condenseur (E. PELOUZE, P. AUDOIN), [180](#)

H

Hauts-Fourneaux, [349](#)

L

Laminoir-problème de soufflures sur les tôles (L. CAILLETET), [162](#), [348](#)

P

Perméabilité des matériaux à haute température (H. DEVILLE), [131](#)

Phosphore-préparation (SCHEELE-1774), [340](#)

Platine-fusion (H. DEVILLE), [68](#)

Potassium-préparation (BRUNNER), [77](#)

S

Sodium-fabrication (H. DEVILLE), [59](#), [61](#), [77](#)

Strychnine-préparation (M. BERTHELOT, É. MENIER), [183](#)

Z

Zinc-fabrication (procédé belge), [77](#)

Liste des tableaux

I.1	Terminologie sur les instruments	30
I.2	Critères d'analyse des appareils	34
VIII.1	Liste des travaux ayant recours à un appareil fermé de dissociation au laboratoire de l'ENS entre 1867 et 1881	274
IX.1	Titulaires des chaires de chimie à l'École Polytechnique au XIX ^e siècle	341
F.1	Travaux ayant recours à un appareil fermé de dissociation pour caractériser une espèce chimique (1877-1903)	436
F.2	Travaux ayant recours à un appareil inspiré des études de dissociation pour comprendre des opérations de production de corps (1883-1903)	437
G.1	Travaux utilisant les courbes de dissociation pour déterminer des chaleurs de réaction en voie sèche par la relation de CLAUSIUS/CLAPEYRON (1878-1901)	444
G.2	Travaux destinés à tester des relations de thermodynamique chimique sur les équilibres en voie sèche (1883-1903)	445

Table des figures

I.1	Angles d'observation des appareils	33
I.2	Processus de recherche de sources imprimées	37
III.1	Exemple de résultat d'analyse élémentaire réalisée par DEVILLE chez DUMAS au début des années 1840	47
III.2	Étapes de l'action de l'acide chlorhydrique gazeux sur des oxydes dans l'analyse par voie moyenne de DEVILLE	54
III.3	Lampe-forge conçue par DEVILLE	55
III.4	Repères historiques sur le fabricant d'instruments WIESNEGG	56
III.5	Synthèses minérales à partir de fluorures métalliques (DEVILLE et CARON, 1858)	57
III.6	Étapes de la réduction du chlorure d'aluminium par le sodium au laboratoire (DEVILLE, 1855)	60
III.7	Appareil de distillation du magnésium de DEVILLE et CARON (1857)	61
III.8	Procédés de fabrication du sodium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier	62
III.9	Procédés de fabrication du chlorure d'aluminium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier	63
III.10	Procédés de fabrication de l'aluminium de DEVILLE, au laboratoire et en atelier	63
III.11	Chaîne de production de l'oxygène pour l'alimentation des chalumeaux (1859)	69
III.12	Appareil de fusion du platine DEVILLE et DEBRAY et schéma du four (1859)	69
III.13	Appareil de coulée du platine pour les grandes masses	70
III.14	Appareil de fusion de l'osmium de DEVILLE et DEBRAY (1859)	71
III.15	Appareil de mesure de densité de vapeur à très haute température de DEVILLE et TROOST (1857-1860))	75
III.16	Procédés de distillation réductive	78
III.17	Représentation d'appareils sous forme de lignées. En partie supérieure : distillation réductive ; en partie inférieure : tubes chauffés et refroidis	79
III.18	Réseau égo-centré des collaborations entre 1851 et 1861	86
III.19	Liste des auteurs cités et réseau simplifié des citations de 1850 à 1860 dans les travaux de DEVILLE et DEBRAY	87
III.20	Appareil de DEBRAY pour étudier l'action de mélanges hydrogène/eau sur des oxydes métalliques et métaux (1857)	94
III.21	Méthode de mesure des densités de vapeur de DEVILLE et TROOST inspirée de la méthode de DUMAS	98
III.22	Expérience de dissociation de l'eau au contact de la litharge (DEVILLE-1857)	104
III.23	Appareil reproduisant le procédé de préparation du potassium pour l'étude de la dissociation (DEVILLE-1857)	105

IV.1	Tableau d'essais sur un four du laboratoire de l'ENS (1863 ou 1864)	122
IV.2	Représentation des collaborations de DEVILLE entre 1862 et 1866 sous forme d'un réseau égo-centré	124
IV.3	Tableau et illustration de DEVILLE se livrant à des monstrosités publiques . .	126
IV.4	Appareil pour mettre en évidence la dissociation de l'eau avec un tube poreux	130
IV.5	Croquis d'un appareil d'étude de la perméabilité du fer à haute température (DEVILLE et LECHARTIER)	132
IV.6	Appareil pour étudier la dissociation de l'eau dans un tube simple	133
IV.7	Appareil pour étudier la dissociation du gaz carbonique dans un tube simple .	134
IV.8	Tubes chaud et froid de DEVILLE	135
IV.9	Appareil pour l'étude du dard du chalumeau de DEVILLE	136
IV.10	Exemple de résultat d'analyse d'un mélange de gaz après passage dans les tubes de dissociation de l'eau-Cahier de laboratoire de DEVILLE	138
IV.11	Exemple d'analyse après réaction dans un eudiomètre électrique par DEVILLE	142
IV.12	Extrait d'un cahier de laboratoire de DEVILLE concernant l'observation du dard du chalumeau monoxyde de carbone/oxygène	144
IV.13	Tableau de résultats de l'étude du dard du chalumeau par DEVILLE	145
IV.14	Une explication des ambiguïtés du raisonnement de DEVILLE définissant la tension de dissociation en 1864 par un raisonnement chimique actuel	149
IV.15	Formule donnée par DEVILLE en 1864 pour calculer la fraction des gaz combinés dans une flamme en fonction de sa température	151
V.1	Appareil de distillation sèche pour produire des hydrocarbures à partir du formiate de baryte par BERTHELOT (1858)	174
V.2	Schéma d'une usine à distiller la houille pour produire du gaz d'éclairage . .	176
V.3	Croquis du procédé d'extraction de la strychnine dans le cahier de laboratoire de BERTHELOT à Noisiel	184
V.4	Réseau égo-centré des collaborations de BERTHELOT et PELOUZE entre 1850 et 1875	186
V.5	Dispositif de chauffe au charbon pour bain d'huile de BERTHELOT (1853) . .	189
V.6	Exemple de grille à analyse	190
V.7	Dispositif de chauffe au rouge pour douze tubes de BERTHELOT (1853) . . .	190
V.8	Principe d'une cloche courbe sur cuve à mercure	194
V.9	Appareil d'étude de l'équilibre de décomposition du sulfure de carbone de BERTHELOT	197
V.10	Appareil pour décomposer l'acide formique de BERTHELOT	199
V.11	Repères historiques sur le fabricant d'instruments ALVERGNIAT	199
V.12	Appareil de réaction entre le bromure de propylène et le brome (WURTZ-1857)	205
V.13	Appareil pour étudier la dissociation de l'ammoniac et du chlorhydrate d'ammoniac	209
V.14	Exemple de tableau de présentation des résultats par BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES	221
V.15	Exemple de courbes représentant la marche de l'éthérification dans les travaux de BERTHELOT et PÉAN DE SAINT-GILLES	222

V.16	Mécanisme proposé par FRIEDEL pour interpréter la formation d'un <i>éther</i> par l'acide chlorhydrique (1869)	224
V.17	Les formules de WILLIAMSON	226
V.18	Les deux étapes de la production d'éther à partir de l'alcool en présence d'acide sulfurique (WILLIAMSON)	227
V.19	Exemple d'un tableau de mesure dans l'étude de WILHELMY sur les sucres	236
VIII.1	Laboratoire de chimie de l'ENS en 1870	259
VIII.2	Repères historiques sur le fabricant d'instruments DELEUIL	260
VIII.3	Machine à vide de GEISSLER (utilisée et décrite par F. A. MORREN)	261
VIII.4	Machine à vide de SPRENGEL- À gauche, le schéma de principe ; à droite, la réalisation pratique	263
VIII.5	Appareil de DEBRAY pour l'étude de la dissociation du spath d'Islande	267
VIII.6	Tableau de mesures pour la dissociation d'hydrates (DEBRAY-1868)	276
VIII.7	Tube muni d'un manomètre à mercure latéral placé dans un bain thermostaté pour la dissociation d'un solide (1868-1873)	276
VIII.8	Étuve à air utilisée par TROOST et HAUTEFEUILLE à partir de 1868	278
VIII.9	Tableau de mesures pour la dissociation du paracyanogène (TROOST et HAUTEFEUILLE 1868)	279
VIII.10	Appareil utilisé par ISAMBERT pour la dissociation des sels ammoniacaux dans sa thèse présentée en 1868	280
VIII.11	Courbes de dissociation des sels ammoniacaux comparées aux courbes de vaporisation de l'éthanol et de l'eau. ISAMBERT- 1868	281
VIII.12	Adaptation du chauffage par bouteille à mercure par DITTE pour la dissociation de l'acide sélénhydrique et principe des expériences	286
VIII.13	Appareil de DEVILLE pour l'étude de l'oxydation du fer et de la réduction de l'oxyde de fer (cas d'un chauffage par bouteille à mercure)	290
VIII.14	Exemple de tableau de mesures pour l'oxydation du fer par la vapeur d'eau- SAINTE-CLAIRE DEVILLE, 1870	291
VIII.15	Courbes de dissociation de composés d'acides sélénieux et tellureux avec l'acide chlorhydrique accompagnées d'équations données par DITTE en 1877	294
IX.1	Exemple de représentation graphique d'un taux de contraction d'un mélange gazeux lors d'une combinaison partielle (FRIEDEL-1875	315
IX.2	Représentation graphique de l'évolution temporelle de la transformation du phosphore rouge par LEMOINE (1871)	321
IX.3	Représentation graphique de l'évolution temporelle de la transformation du phosphore blanc par LEMOINE (1871)	322
IX.4	Dispositif de LEMOINE pour l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique (1877)	327
IX.5	Représentation graphique de l'influence de la pression sur l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique par LEMOINE (1877)	329
IX.6	Représentation graphique de l'évolution temporelle des réactions entre l'iode, l'hydrogène et l'acide iodhydrique par LEMOINE (1877)	330

IX.7	Représentation graphique de l'influence d'un excès de réactif sur l'équilibre de dissociation de l'acide iodhydrique par LEMOINE (1877)	331
IX.8	Transformation de rapports d'hydrogène par LEMOINE (1877)	337
IX.9	Comparaison de résultats obtenus par LEMOINE avec ceux d'HAUTEFEUILLE sur la dissociation de l'acide iodhydrique grâce à une mise en forme graphique (1877)	338
IX.10	Historique du développement technique des allumettes	340
X.1	Courbes de VICAIRE pour la détermination des températures de flammes (1870)	353
X.2	Une explication du calcul de la « fraction non combinée » par VICAIRE en 1870 par un raisonnement chimique actuel	354
X.3	Rappel de la formule de CLAPEYRON concernant la vaporisation par PESLIN (1871)	357
X.4	Schématisme et explication réécrite de la démonstration de PESLIN inspirée de la mécanique de la chaleur sur la dissociation du carbonate de calcium . . .	359
X.5	Appareil de BUNSEN pour déterminer les températures et les fractions de combustion (1867)	362
X.6	Courbes de VICAIRE pour établir des valeurs de fractions de combustion par VICAIRE (1870)	364
X.7	Appareil de TROOST pour mettre en évidence la non-dissociation de la vapeur d'hydrate de chloral (1878)	370
X.8	Appareil de BERTHELOT pour montrer le dégagement de chaleur de la combinaison de la vapeur d'eau et du chloral gazeux (1880)	374
X.9	Appareils de WURTZ pour détecter le dégagement de chaleur de la combinaison de la vapeur d'eau et du chloral gazeux (1880)	375
X.10	Exemples de relations traduisant un équilibre chimique données par Henry LE CHATELIER en 1888	386
X.11	Introduction du symbolisme de la double flèche pour l'équilibre chimique par VAN'T HOFF en 1884	387
X.12	Mise en équation de la marche d'une réaction par VAN'T HOFF en 1884 . . .	388
X.13	Relation entre la vitesse d'une réaction et la température par VAN'T HOFF en 1884	388
X.14	Relation entre la constante d'équilibre et la température par VAN'T HOFF en 1884	389
A.1	Table de Geoffroy (1718)	414
A.2	Diagrammes de BLACK (1756)	414
A.3	Table de BERGMAN pour les attractions électives simples	415
B.1	Cuve à eau de HALES (1727)	417
B.2	Schémas d'eudiomètres donnés dans le traité de DUMAS	418
B.3	Gazomètre utilisé par LAVOISIER	419
B.4	La pompe à vide DELEUIL présentée à l'Exposition universelle de 1851 à Londres	420
B.5	Appareils d'analyse élémentaire de DUMAS et STAS en 1841	421

C.1	Régulateur de température de SCHLÆSING (1868)	424
D.1	Schémas de l'appareil de production d'acide nitrique anhydre de DEVILLE (1849-1850)	426
E.1	Extrait du courrier du 6 octobre 1879 de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE	428
E.2	Manuscrit de Rodolphe ENGEL prévu pour les <i>Comptes rendus de l'Académie des sciences</i> (1879)	430
E.3	Manuscrit de Rodolphe ENGEL prévu pour les <i>Comptes rendus de l'Académie des sciences</i> (1879)-suite	431
E.4	Extrait du courrier du 12 octobre 1879 de Rodolphe ENGEL à SAINTE-CLAIRE DEVILLE	432

Table des matières

Remerciements	5
Sommaire	9
Choix et conventions d'écriture	11
I Introduction générale	13
I.1 Des faits de mécanique chimique à la chimie physique des réactions	13
I.1.1 La chimie physique des réactions, nouveauté disciplinaire de la fin du XIX ^e siècle	13
I.1.2 Les réactions en voie sèche : une voie de recherche importante en France menant à la chimie physique	15
I.2 La problématique de la dimension matérielle des faits	17
I.2.1 Qu'est-ce qu'un fait scientifique ?	18
I.2.2 La dimension matérielle de la chimie	20
I.2.3 Saisir la production des faits par le matériel, les collectifs humains, les récits d'expériences et les pratiques	24
I.2.4 Bornes géographiques et temporelles	26
I.3 Une méthodologie d'enquête historique sur les appareils de laboratoire	27
I.3.1 Repères bibliographiques sur le rôle épistémologique des instruments scientifiques	27
I.3.2 Terminologie concernant les instruments	29
I.3.3 L'appareil de laboratoire et ses circulations	30
I.3.4 Trois angles d'étude des appareils	31
I.3.5 Constitution du corpus de sources primaires en lien avec la réflexion sur la problématique	33
I.4 Type de récit et plan de la thèse	38
I.4.1 Un récit historique à visée épistémologique	38
I.4.2 Plan	38
Première partie. Des faits nouveaux de mécanique chimique permis par les techniques de hautes températures (1850-1867)	43
II Introduction de la première partie	43
III Un appareillage minéro-métallurgique de haute température au laboratoire de l'ENS, matrice de faits nouveaux (1851-1861)	45

III.1	Techniques et objets minéro-métallurgiques entre laboratoire et atelier	45
III.1.1	Un proche de DUMAS à l'ENS : Henri SAINTE-CLAIRE DEVILLE, praticien de la voie sèche (1851)	45
III.1.1.1	Une formation en chimie auprès de DUMAS	45
III.1.1.2	Le succès du procédé de préparation de l'acide nitrique anhydre en voie sèche (1849)	48
III.1.1.3	Un contexte favorable à une nomination rapide à Paris	49
III.1.1.4	Le laboratoire de l'École normale supérieure : un espace de recherche à développer en 1851	50
III.1.2	L'équipement minéralogique : usage des lampes et circulation des gaz .	52
III.1.2.1	La méthode d'analyse minérale par voie moyenne	52
III.1.2.2	Synthèses de minéraux (1854-1861)	55
III.1.3	L'équipement métallurgique : fours, chalumeaux et usage de la chaux comme matériau	58
III.1.3.1	Travaux sur l'aluminium (1853-1856)	58
III.1.3.2	<i>Réduire et volatiliser</i> , un principe général de fabrication	61
III.1.3.3	Des appareils de laboratoire analogues à ceux de l'atelier	61
III.1.3.4	DEVILLE, savant entrepreneur	64
III.1.3.5	Métallurgie du platine : techniques du chalumeau et du creuset en chaux (1855-1860)	67
III.1.3.6	Des bains bouillants à très haute température pour mesurer les densités de vapeur (1857-1860)	72
III.1.4	Une <i>technicité</i> et des objets minéro-métallurgiques au laboratoire de chimie	76
III.1.4.1	Technicité minéro-métallurgique et questionnement chimique .	76
III.1.4.2	Des appareils pour manipuler des objets techno-scientifiques . .	81
III.1.5	Un laboratoire de hautes températures au centre de réseaux techno-scientifiques	83
III.1.5.1	Le laboratoire de la « chaleur bleue »	83
III.1.5.2	Réseaux de collaborations et de cocitations	84
III.1.5.3	Lien du laboratoire de l'ENS à l'industrie et aux écoles des Mines. Notion de collectif techno-scientifique	88
III.2	L'association d'une technicité minéro-métallurgique et du concept de dissociation pour produire des faits	92
III.2.1	Les phénomènes nouveaux de la voie sèche et des hautes températures	92
III.2.1.1	Expliquer les modes de chauffage	92
III.2.1.2	Recherche de déterminants des réactions chimiques adaptés aux montages ouverts	93
III.2.1.3	Des mesures de densités à l'idée d' <i>état physico-chimique</i>	96
III.2.2	La manifestation des faits (1857)	99
III.2.2.1	Un concept en relation avec celui de molécule pour relier entre eux les phénomènes minéro-métallurgiques	99
III.2.2.2	L'enchaînement logique des expériences grâce aux appareils . .	102
III.2.2.3	Le concept opératoire de dissociation	105
III.2.2.4	Le classement logique des observations grâce aux appareils . .	107

III.2.2.5	L'observation vient après la préparation d'une expérience guidée par un savoir-faire	108
III.2.2.6	La mutation d'une idée générale ancienne par un travail matériel et conceptuel collectif	109
IV	L'analogie entre dissociation et changement d'état établie par les appareils ouverts de DEVILLE (1860-1867)	113
IV.1	La chaleur latente, premier choix conceptuel pour développer l'analogie entre phénomènes	114
IV.1.1	Les insuffisances du concept d'affinité chimique	114
IV.1.1.1	L'affinité chimique : un concept bloqué au début du XIX ^e siècle	114
IV.1.2	L'équivalence entre travail et chaleur et l'ambiguïté croissante des concepts de force chimique et d'affinité	115
IV.1.2.1	Rôle de l'appareillage dans l'affaiblissement du concept d'affinité	117
IV.1.3	Le choix du concept de chaleur latente par DEVILLE (1859-1860)	119
IV.2	L'assise technique du laboratoire de l'ENS	121
IV.2.1	Augmentation des moyens techniques et humains au laboratoire de l'ENS	121
IV.2.2	La réputation croissante du laboratoire hors des cercles experts grâce à l'appareillage	125
IV.3	Rôle des appareils dans la structuration du cadre conceptuel (1861-1865)	129
IV.3.1	Des appareils d'inspiration minéro-métallurgique	129
IV.3.1.1	Parois perméables et dissociation de l'eau	129
IV.3.1.2	Tube ouvert en très haute température et expérience de GROVE	133
IV.3.1.3	Les tubes « chaud et froid »	134
IV.3.1.4	L'étude du « dard du chalumeau »	135
IV.3.2	Les modalités logiques de la preuve	136
IV.3.2.1	Variation d'un facteur et analyses chimiques	136
IV.3.2.2	Un modèle matériel	139
IV.3.2.3	La cartographie d'une flamme	143
IV.3.2.4	Les faits encadrés par la production et l'analyse	146
IV.3.2.5	Une définition polysémique des concepts nécessitant un lien fort aux appareils	149
IV.4	Le rôle des appareils dans les rhétoriques de la preuve et de l'expertise technique	151
IV.4.1	Les « Leçons sur la dissociation » de 1864 guidées par le schéma rhétorique de la <i>méthode expérimentale</i>	152
IV.4.1.1	Place des appareils ouverts de dissociation dans le schéma de la <i>méthode expérimentale</i>	153
IV.4.1.2	L'exposé des perspectives d'applications pratiques et philosophiques	155
IV.4.1.3	Distorsion entre cheminement de recherche et narration des expériences	156
IV.4.1.4	La méthode expérimentale comme schéma narratif essentiellement	158
IV.4.2	La rhétorique de l'expertise technique	162
IV.5	L'ouverture d'une ligne de recherche (1864-1867)	163

IV.5.1	Discontinuités et continuité	163
IV.5.2	Une voie possible et contingente au sein de la <i>mécanique chimique</i> . . .	164
IV.5.3	La charge du néerlandais VAN DER KOLK contre la dissociation (1866)	166
V	Objets et appareils de haute température en pharmaco-chimie, sources d'autres faits nouveaux (1850-1867)	169
V.1	L'exemple de BERTHELOT entre synthèse organique et emprunts techniques à DEVILLE	170
V.1.1	De la synthèse organique à la thermochimie	170
V.1.2	La manipulation des <i>carbures pyrogénés</i> à l'origine de questions de mécanique chimique par voie sèche	172
V.1.2.1	Distillation sèche et tubes ouverts pour la synthèse	172
V.1.2.2	L'objet techno-scientifique « goudrons de houille » au cœur de la pharmaco-chimie	175
V.1.2.3	BERTHELOT, membre d'un groupe de pharmaco-chimistes	177
V.1.3	La technique des <i>vases clos</i> et le perfectionnement régulier des moyens de chauffage, nouveaux outils pour la mécanique chimique	187
V.1.3.1	Le tournant des travaux sur les éthers (1859-1861)	187
V.1.3.2	Les vases clos : une spécialité technique de BERTHELOT	188
V.1.3.3	Les cloches courbes et eudiomètres électriques, dans la lignée des vases clos	194
V.1.4	Des emprunts à DEVILLE, maître du « feu »	196
V.1.4.1	Un montage inspiré de la forme des tubes chaud et froid	197
V.1.4.2	La technique de la détection d'augmentation de température	198
V.2	La mécanique chimique par voie sèche au laboratoire de WURTZ et la chimie structurale	200
V.2.1	Le laboratoire de WURTZ : organisation, objets d'étude et concepts	200
V.2.1.1	Un laboratoire de chimie à la Faculté de médecine de Paris	200
V.2.1.2	Concept d'atomicité et chimie structurale	202
V.2.1.3	Des objets d'étude d'intérêt médical	203
V.2.2	Voie sèche et controverses sur le concept de dissociation	204
V.2.2.1	Synthèses organiques en voie sèche	204
V.2.2.2	Des densités anormales à la mécanique chimique en voie sèche (1860)	205
V.2.2.3	Circulation d'appareils de voie sèche, controverses et modification de sens du concept de dissociation	208
V.3	La généralisation de concepts venant de la voie humide pour énoncer les faits	212
V.3.1	Équilibre en tant que réaction limitée par son inverse et marche de réaction	213
V.3.1.1	Les équilibres pyrogénés de BERTHELOT	213
V.3.1.2	Un concept d'équilibre chimique venant de la chimie des sels	215
V.3.1.3	Les réactions étherées comprises grâce à la mécanique chimique des sels	219
V.3.2	Le concept de mécanisme et la complexité des réactions organiques	222
V.3.2.1	La réaction chimique comme succession d'étapes	223

V.3.2.2	Les <i>voies réactionnelles</i> en chimie organique, origine des mécanismes	225
V.3.2.3	Les mécanismes <i>dynamiques</i> de WILLIAMSON ou la synthèse entre chimie organique et chimie des sels (1850)	226
V.3.3	États intermédiaires et critère de réactivité thermochimique	228
V.3.3.1	L'état isomérique du carbone comme exemple d'état transitoire	228
V.3.3.2	Critère thermochimique de possibilité d'une réaction	229
V.3.3.3	Le « travail chimique » comme substitut de l'affinité en chimie par voie humide	230
V.3.4	Une analogie avec la chimie des sels rendue efficace par le stade épistémique plus avancé de cette dernière	232
V.3.4.1	La recherche de grandeurs correspondant à l'évolution temporelle ou à des « flux » : une différence avec l'approche de la dissociation	232
V.3.4.2	Début d'un formalisme pour la voie humide (1850 à 1862)	233
V.3.4.3	La loi d'action des masses de GULDBERG et WAAGE : mathématisation de l'équilibre de forces (1862-1867)	237
V.3.4.4	Des divergences méthodologiques apparentes avec l'approche de la dissociation liées à la plus grande ancienneté du cadre conceptuel	239
VI	Conclusion de la première partie	243
	Deuxième partie. La recherche en voie sèche de lois expérimentales et de formalismes en France face à l'orientation duale de la mécanique chimique (1867-1884)	251
VII	Introduction de la deuxième partie	251
VIII	Le groupe épistémique du laboratoire de l'ENS et la loi des tensions fixes	253
VIII.1	Nouvelle organisation du laboratoire de l'ENS et essor de l'équipement	253
VIII.1.1	Le rattachement à l'École pratique des hautes études (EPHE) en 1868 et l'augmentation des moyens humains	253
VIII.1.2	Diversification des possibilités techniques	257
VIII.1.2.1	L'amélioration permanente des procédés de chauffage par des collaborations techniques	257
VIII.1.2.2	Les fabricants d'instruments pourvoyeurs de techniques de vide	259
VIII.1.2.3	Les hautes pressions pour l'étude des flammes (1870)	264
VIII.2	L'appareil manométrique de DEBRAY pour prouver la « loi des tensions fixes »	266
VIII.2.1	Un appareil initialement conçu pour la dissociation du spath d'Islande (1867)	266
VIII.2.2	Comment l'appareil garantit la validité de la <i>loi des tensions fixes</i>	268
VIII.2.2.1	Une technique qui fait preuve en permettant la convergence de phénomènes	269

VIII.2.2.2 Un appareil matérialisant la disposition du phénomène à entrer dans une loi	271
VIII.3 Des standards expérimentaux pour la dissociation	273
VIII.3.1 Deux familles d'appareils fermés pour une accumulation de faits concernant la loi des tensions fixes	273
VIII.3.1.1 Le standard « manométrique » inspiré de l'appareil de DEBRAY	275
VIII.3.1.2 Le standard de type « vase clos » pour des phénomènes plus complexes	283
VIII.3.2 Les travaux de DEVILLE sur les oxydes de fer et la dissociation comme système d'explication (1870)	288
VIII.3.3 Un laboratoire de référence pour les techniques de dissociation	290
VIII.4 La production de faits généraux et la notion de groupe épistémique	292
VIII.4.1 Classification et mise en forme graphique des faits par rapport à une loi	292
VIII.4.2 Solidarité des standards expérimentaux, des gestes et du type d'interprétation	293
VIII.4.3 La formation à, et par la recherche grâce à l'apprentissage d'une technicité : une « école de recherche » ?	296
VIII.4.4 Un groupe capable de résoudre des problèmes cognitifs fondamentaux par une technique liée à des concepts	298
IX La loi d'action des masses et la « théorie de l'action inverse » à l'épreuve de travaux de voie sèche en France	301
IX.1 Contre la dissociation : l'équilibre mobile et le concept de vitesse de réaction emprunté à la voie humide	301
IX.1.1 Interprétation cinétique et idée d'équilibre mobile en réaction à la « théorie de la dissociation »	301
IX.1.1.1 Indices d'une mutation du concept d'équilibre dans les travaux de chimie organique des années 1860	301
IX.1.1.2 L'interprétation cinétique des équilibres chimiques de Leopold PFAUNDLER (1867)	302
IX.1.1.3 L'idée générale d' <i>équilibre mobile</i>	306
IX.1.2 Succès de la <i>théorie de l'action inverse</i> et non pas <i>début de l'histoire de la cinétique chimique</i>	308
IX.2 La réinterprétation des faits de dissociation par l'« action inverse »	311
IX.2.1 Les combinaisons entre oxyde de méthyle et acide chlorhydrique de FRIEDEL (1875)	311
IX.2.1.1 Le parcours de FRIEDEL entre chimie organique et minéralogie	311
IX.2.1.2 D'une synthèse organique délicate à la découverte d'une combinaison chimique spéciale	312
IX.2.1.3 La dissociation comprise comme un équilibre	313
IX.2.1.4 <i>L'équilibre mobile</i> chez FRIEDEL en 1875	314
IX.2.2 La remise en cause de la « théorie de la dissociation » par les expériences du polytechnicien Georges LEMOINE (1872-1877)	315
IX.2.2.1 Georges LEMOINE entre École des Ponts-et-Chaussées et chimie	315
IX.2.2.2 D'une thèse sur le phosphore à l'équilibre chimique (1865-1872)	317

IX.2.2.3	Une autre interprétation que l'état dissocié pour les décompositions limitées. Le cas de l'acide iodhydrique (1877)	323
IX.2.3	La recherche par Georges LEMOINE de formalismes inspirés de la loi d'action des masses : choix philosophique ou contrainte sociale?	332
IX.2.3.1	La démarche théorique de LEMOINE destinée à prendre le dessus sur l'interprétation thermodynamique de la dissociation et des équilibres	333
IX.2.3.2	Le début d'une théorie sur les <i>réactions limitées par leur inverse</i> à propos de l'allotropie du phosphore (1872)	333
IX.2.3.3	Lien de LEMOINE à la pharmaco-chimie	339
IX.2.3.4	L'exemple complémentaire d'Armand GAUTIER, issu de la Faculté de médecine	344
IX.2.3.5	Conclusion : la théorie de l'action inverse, rivale de la dissociation	345
X	Oppositions entre formalismes mathématiques de « l'action inverse » et thermodynamique à propos des équilibres en voie sèche. Perspective internationale	347
X.1	La jonction entre faits de dissociation et théorie thermodynamique : en France, une réalisation principale de professeurs et ingénieurs des Mines stimulée par des travaux allemands (1870-1883)	347
X.1.1	L'intérêt des professeurs et ingénieurs des Mines pour la dissociation .	348
X.1.1.1	Les échanges entre le laboratoire de l'ENS et le manufacturier-chercheur Louis CAILLETET	348
X.1.1.2	La circulation du concept de dissociation dans les cours de métallurgie de GRUNER et le <i>Bulletin de la Société de l'industrie minérale</i>	349
X.1.1.3	Les études sur les flammes et la dissociation	350
X.1.2	La théorie de la flamme de VICAIRE et le travail de mathématisation des concepts en découlant (1870)	352
X.1.2.1	La tension de dissociation comme fonction mathématique	352
X.1.2.2	Mathématisation de la réponse des appareils et interprétation formelle des phénomènes	353
X.1.2.3	Une formulation plus explicite que chez DEVILLE	355
X.1.3	L'équation de CLAUSIUS-CLAPEYRON comme début d'une interprétation thermodynamique des faits	356
X.1.3.1	La démonstration de l'ingénieur des Mines Henri PESLIN (1871)	356
X.1.3.2	Relier théorie et faits provoque une modification des concepts .	360
X.2	Cadres conceptuels et formalismes en rivalité internationale	361
X.2.1	Le désaccord sur les fractions de combustion déclenché par BUNSEN (1867-1870)	361
X.2.1.1	Un fait annoncé par BUNSEN considéré comme probable par les chimistes s'intéressant à la « marche de réaction »	361
X.2.1.2	La résolution de la controverse grâce à la « théorie » de VICAIRE fondée sur la dissociation	363

X.2.2	Les développements de la loi de CLAPEYRON au plan international, sans succès immédiat, mais donnant une autre perspective à la loi d'action des masses (1869-1873)	365
X.2.3	Les densités de vapeurs anormales, enjeux des deux théories rivales (1877-1883)	369
X.2.3.1	Les controverses sur l'hydrate de chloral entre 1877 et 1881, signe de l'opposition entre types de mécanique chimique combinée à celle sur l'atomisme	369
X.2.3.2	Un fait ou une expérience ne sont pas significatifs à eux seuls	375
X.2.3.3	Un accord sur l'état des vapeurs de sels permis par des formules algébriques (1879-1883)	377
X.2.4	Le rôle du formalisme mathématique dans la résolution des controverses, à distinguer de la quantification expérimentale	382
X.3	Deux interprétations théoriques pour la relation algébrique de l'action des masses et deux disciplines en perspective	384
X.3.1	Interprétation duale de la loi d'action des masses	384
X.3.2	La synthèse théorique de VAN'T HOFF	386
X.3.3	La construction des théories en relation avec la production technoscientifique des faits	390
XI	Conclusion de la deuxième partie	395
XII	Conclusion générale	399
Annexes		413
A	Tables des rapports et des affinités utilisées au XVIII^e siècle	413
A.1	La table des rapports de GEOFFROY	413
A.2	Diffusion des tables d'affinités	413
A.3	Les tables de BERGMAN	414
B	Schémas d'instruments de chimie pneumatique du XVIII^e siècle et du début du XIX^e siècle	417
B.1	La cuve à eau	417
B.2	Les eudiomètres	418
B.3	Caisse pneumatique et gazomètre	418
B.4	La machine pneumatique et ses évolutions	419
B.5	Exemple de montages d'analyse élémentaire en 1841	420
C	Exemple de régulateur de chauffage mis au point à partir du milieu du XIX^e siècle	423
D	L'appareil de préparation de l'acide nitrique anhydre de SAINTE-CLAIRE DEVILLE (1849)	425

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	547
E Courriers de Rodolphe ENGEL à Sainte-Claire Deville à propos de l'hydrate de chloral (1879)	427
F Circulation des montages de dissociation au plan national pour des usages autres que la mécanique chimique entre 1877 et 1903	435
G Travaux français en voie sèche sur les équilibres d'un point de vue thermodynamique entre 1883 et 1903	443
H Bibliographie	447
H.1 Sources primaires	447
H.1.1 Archives papier ou numérisées	447
H.1.2 Catalogues de fabricants d'instruments scientifiques	449
H.1.3 Publications et autres articles (rapports pour des prix ; leçons ; conférences ; notices nécrologiques ; réflexions sur l'enseignement ; rapports d'expositions universelles)	449
H.1.4 Thèses (originales ou reproductions dans une revue)	465
H.1.5 Traités ; encyclopédies	466
H.2 Sources secondaires	468
H.2.1 Articles ; ouvrages ; travaux universitaires	468
H.2.2 Sites internet	481
Glossaire des notions	485
Glossaire des instruments	503
Liste des acronymes	513
Index des personnes	515
Index des lieux	523
Index des appareils de laboratoire	527
Index des appareils et procédés industriels	531
Liste des tableaux	533
Table des figures	534
Table des matières	539

Thèse de Doctorat

Laurent LE MEUR

Produire des corps et produire des faits : les appareils de voie sèche et la mécanique chimique en France entre 1850 et 1884

Producing substances and producing facts: dry process apparatus and chemical mechanics in France between 1850 and 1884

Résumé

Une des branches de la chimie physique, la chimie physique des réactions, doit son développement à des recherches en voie sèche entre 1850 et les années 1880 prolongeant la mécanique chimique du début du XIX^e siècle qui reposait principalement sur la chimie des sels. C'est l'objet de cette thèse. En mettant en œuvre une méthodologie basée sur l'étude des appareils de laboratoire en relation avec les idées, le contexte technique, les facteurs sociaux et les techniques de narration expérimentale, l'enjeu est aussi de contribuer à une épistémologie de l'expérience et du fait scientifique. L'analyse porte sur les recherches françaises en voie sèche, source de nombreux faits régulièrement cités dans des traités de chimie physique postérieurs à 1885. J'identifie deux périodes de production des faits : de 1850 à 1867, des faits nouveaux puis, de 1867 à 1884, des faits plus nombreux et plus standardisés organisés par des lois et des formalismes. Mon analyse montre comment les faits nouveaux sont le produit de collectifs techno-scientifiques regroupant des professeurs, des fabricants d'instruments et des industriels, avec d'une part, un collectif minéro-métallurgique de hautes températures et d'autre part des collectifs liés à la pharmaco-chimie. Les opérations de production de corps y jouent un rôle central. Les faits sont ensuite retravaillés dans le cadre d'une recherche de lois expérimentales par des groupes plus spécialisés puis pris en compte dans des réflexions théoriques plus larges. L'analyse de la dynamique de ces collectifs permet de comprendre finalement comment des voies particulières de recherche se rejoignent pour aboutir à la fin du siècle à la proposition de disciplines organisées, comme la chimie physique des réactions.

Mots clés

mécanique chimique, chimie physique, voie sèche, instruments, faits scientifiques, collectifs.

Abstract

The physical chemistry of reactions, one of the branches of physical chemistry, owes its development to researches in the dry process between 1850 and the 1880s extending the chemical mechanics of the early nineteenth century which was based mainly on salt chemistry. This is the subject of this PhD thesis. By implementing a methodology based on the study of laboratory apparatus in relation to ideas, technical context, social factors and experimental narrative techniques, the challenge is also to contribute to an epistemology of experience and scientific fact. The analysis focuses on French research in the dry process, the source of many facts regularly cited in physical chemistry treaties after 1885. Two periods of production of facts are identified in this thesis : a period of new facts from 1850 to 1867, then, from 1867 to 1884, a period with more numerous and standardized facts organized by laws and formalisms. My analysis shows how the new facts are the product of techno-scientific collectives bringing together professors, instrument manufacturers and industrialists, with, on one hand, a high temperatures mineral-metallurgical collective and, on the other hand, collectives linked to pharmaco-chemistry. Substances production plays a central role here. These facts are then reworked within the framework of an experimental laws research by more specialized groups, then, those facts are taken into account in broader theoretical reflections. The analysis of the dynamics of these collectives makes it finally possible to understand how particular research paths come together to end up at the end of the century with the proposal of organized disciplines such as the physical chemistry of reactions.

Key Words

chemical mechanics, physical chemistry, dry process chemistry, instruments, scientific facts, collectives.