

Le thermomètre à *minima* d'Émile Duclaux (1876)

Résumé Émile Jacques Duclaux (1840-1904) est bien connu des biologistes puisqu'après avoir travaillé avec Louis Pasteur, il lui a succédé comme directeur de l'Institut. On sait moins que, agrégé de sciences physiques, il commença sa carrière comme enseignant de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, puis à celle de Lyon comme professeur de physique de 1875 à 1878. Ses travaux sur la tension superficielle et la capillarité des mélanges d'alcools volatils, associés à son ingéniosité, lui ont permis de concevoir des compte-gouttes et des thermomètres hors du commun. Si les compte-gouttes sont toujours utilisés, le thermomètre trouvé dans le patrimoine de l'Université Lyon 1 semble être rare. Sa description et son principe sont l'objet de cet article.

Mots-clés **Émile Duclaux, thermomètre, mélanges ternaires eau/éthanol, démixture.**

Abstract **The Émile Duclaux's *a minima* thermometer (1876)**

Émile Jacques Duclaux (1840-1904) is well known to biologists for working with Louis Pasteur, then succeeding him after his death as director of the Pasteur Institute. It is less known that he began his career as a chemistry teacher at the University of Clermont-Ferrand, then as physics professor at the University of Lyon. His ingenuity together with his work on surface tension and on the capillarity of volatile alcohol mixtures led him to design unique droppers and thermometers. If the droppers are still used, the thermometer found in the collections of Lyon 1 University seems to be rare. This article deals with the description of the apparatus and its principle.

Keywords **Émile Duclaux, thermometer, ternary mixture water/ethanol, demixion.**



Émile Duclaux photographié par Pierre Petit. © Wellcome Library, London.

La consultation des catalogues de fournisseurs de matériel pour les laboratoires de chimie montre que ceux-ci mentionnent souvent le nom de Duclaux. Le catalogue Adnet de verrerie-chimie-bactériologie proposait en 1910 des compte-gouttes, des tubes, des madras, et même un montage « selon

la méthode de Duclaux » [1]. Dujardin proposait aussi des compte-gouttes de Duclaux dans son catalogue de 1928 [2]. Cette verrerie ne se retrouve plus guère dans les collections aujourd'hui du fait de sa fragilité, mais peut-être aussi parce que les fabricants commercialisaient de nombreux éléments de verrerie mis au point par les chercheurs pour un usage innovant précis. Certains modèles étant assez similaires, les fournisseurs les ont standardisés et les noms des créateurs ont peu à peu disparu. En revanche, aucun catalogue ne mentionne de thermomètre de Duclaux alors qu'il en existe un, extraordinaire par son originalité, dans la collection patrimoniale de l'Université Lyon 1.

Émile Jacques Duclaux (1840-1904)

Émile Jacques Duclaux fut l'un des « lieutenants » de Louis Pasteur [3]. S'il est moins connu du grand public que d'autres, c'est que son nom n'est pas associé à des travaux sur les maladies comme la rage ou la peste. Élève de l'École normale supérieure, puis agrégé préparateur de sciences physiques dans le laboratoire de Louis Pasteur de 1862 à 1865, il quitte Paris pour occuper successivement un poste d'enseignant de chimie à la Faculté des sciences de Clermont-Ferrand, puis un poste de professeur de physique à la Faculté des sciences de Lyon de 1875 à 1878. Pendant toute cette période, il continue de travailler sur de nombreux sujets aux côtés de Louis Pasteur, comme la fermentation ou les vers à soie. Nommé en 1878 professeur à l'Institut agronomique et maître de conférences à la Sorbonne, il terminera sa carrière à la direction de l'Institut Pasteur, après le décès de son fondateur en 1895. L'Académie des sciences l'a distingué à trois reprises en lui décernant des prix pour ses travaux : le prix Gegner en 1871 [4], puis le prix Bigot de Morogues en 1883 pour son ouvrage *Chimie biologique*, qui fait partie de l'*Encyclopédie chimique* publiée sous la direction de Fremy, et enfin le prix La Caze de physiologie en 1885, sur une proposition de Louis Pasteur, pour l'ensemble de ses travaux [5].

4390. PIPETTE COMPTE-GOUTTES de Duclaux, comptant 100 gouttes pour 5 centimètres cubes pouvant servir à doser l'alcool par capillarité (fig. 874).....



Fig. 874.



Fig. 875.



Fig. 876.

Figure 1 - Extrait du catalogue Adnet de verrerie-chimie-bactériologie en 1910 [1].

Comme l'indique la notice nécrologique qui se trouve dans les archives de l'Institut Pasteur, ce sont ses recherches sur la capillarité [6] et la tension superficielle qui l'ont amené à développer les compte-gouttes, et celles sur les mélanges binaires qui lui ont fourni l'idée d'un thermomètre. L'auteur de la notice écrit : « Duclaux a fait du compte-gouttes un instrument de dosage d'une commodité et d'une sensibilité admirable [...]. Il est amené à s'occuper de la séparation des liquides mélangés et à construire des thermoscopes à minima et maxima qui ne craignent pas les chocs, ne subissent pas l'influence de la pression, sont pour ainsi dire indérangeables et constituent des instruments élégants aussi simples que précis » [7].

Les compte-gouttes

Le compte-gouttes (figure 1) n'est pas un appareil sophistiqué à première vue et il est utilisé dans beaucoup de domaines. Duclaux en a fait un appareil de mesure très précis. Ce sont les alcools ou les acides produits par les bacilles qui l'ont amené à chercher des méthodes simples pour déterminer la composition de mélanges de deux alcools ou de deux acides. En comparant, à la même température (15 ou 20 °C), le nombre de gouttes obtenues avec de l'eau distillée au nombre de gouttes obtenues avec le même volume d'une solution alcoolique, il pouvait déterminer la composition de la solution et également en déduire la tension superficielle [8].

Le thermomètre : description de l'objet

Présenté dans une belle boîte en bois transportable (figure 2), l'objet paraît mystérieux : c'est un gros cylindre de laiton de 25 cm de long et 4 cm de diamètre muni d'un anneau supérieur. L'ensemble pèse 1 575 g. Deux fenêtres dans le cylindre laissent voir à l'intérieur des tubes scellés en verre. La boîte contient également une tige métallique terminée en vrille et une série de 24 tubes scellés en verre, supplémentaires, de 5 cm de long et de 4 mm de diamètre, numérotés de 0 à 23 et remplis d'un liquide légèrement rosé (figure 3a). L'anneau supérieur permet de suspendre le thermomètre au bout d'une corde.

Après ouverture du cylindre, on découvre que les tubes scellés sont soigneusement empilés sur trois niveaux sur le corps

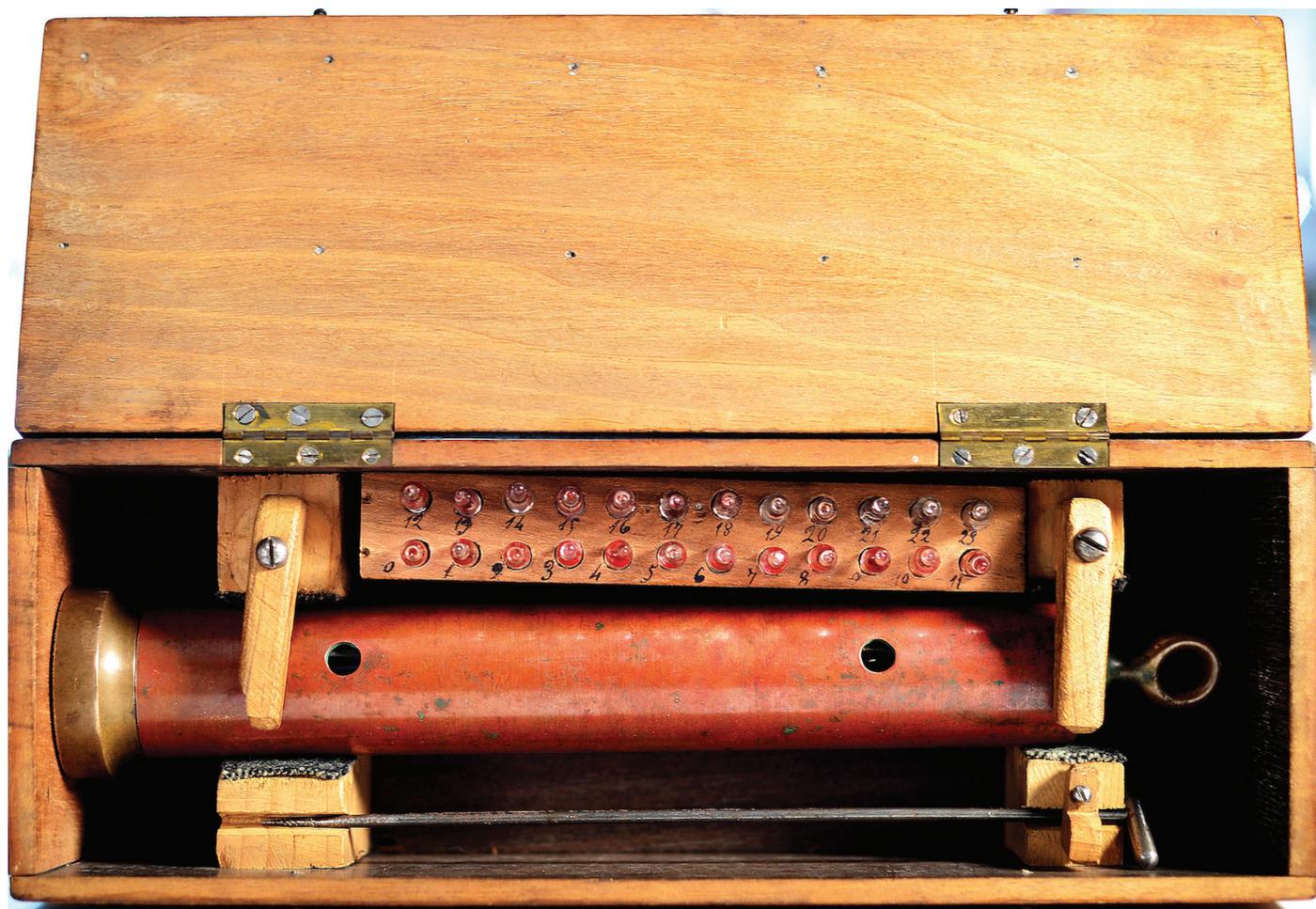


Figure 2 - Le thermomètre à minima de Duclaux dans sa boîte en bois (© Vincent Noclin/Université de Lyon).



Figure 3 - a) Un des tubes scellés supplémentaires présent dans la boîte en bois. b) Le thermomètre, sans le cylindre en laiton de protection, montrant l'empilement des tubes scellés le long du corps cylindrique en cuivre. c) La plaque avec la mention « THERMOMETRE à MINIMA de M^r DUCLAUX ». © Vincent Noclin/Université de Lyon.

du thermomètre cylindrique, avec un numéro sous chaque tube (figure 3b). Une plaque gravée indique « Thermomètre à minima de M^r Duclaux » (figure 3c).

Le thermomètre à minima : principe de fonctionnement

Lorsqu'il s'intéresse, aux côtés de Pasteur, à la fabrication de la bière, des fromages ou à l'élevage des vers à soie, la température est pour Duclaux un paramètre très important, d'où la première idée, vu les applications visées, d'un instrument robuste et transportable, utilisable « sur le terrain », que l'on peut plonger dans un liquide et supportant la pression. Il est cependant difficile de mesurer avec précision la température (au degré près) d'une cuve de lait, d'un fût de bière ou de la

résurgence d'une source avec un thermomètre ordinaire. Il est important de comprendre que des gradients de température peuvent exister au sein d'un milieu, gradients d'autant plus grands que son volume est important. C'est par exemple le cas dans la mesure de la température de l'eau du fond d'un puit, d'une résurgence ou de la mer, où la température varie en fonction de la profondeur.

L'appareil, qui présente une grande masse de cuivre, ne réagit pas vite. L'ensemble du système doit « refroidir », ce qui nécessite un temps de mesure important : celui qu'il faut pour atteindre l'équilibre thermique. Cette masse de cuivre importante est aussi nécessaire pour s'assurer que tous les tubes scellés soient à la température de mesure, étant données les dimensions importantes de l'appareil.

Mais l'originalité et l'ingéniosité du système résident dans le fait que l'appareil va garder « en mémoire » la température mesurée, même si le thermomètre est ramené à la température ambiante. Et fait important, il va garder « en mémoire » la température la plus basse atteinte lors de la mesure : c'est un thermomètre « à minima ».

Comment cela est-il possible ?

Le principe de fonctionnement est décrit par Duclaux dans un article du *Journal de physique théorique et appliquée* de 1876 [9], période durant laquelle il travaillait à Lyon.

Chaque tube scellé du thermomètre à minima de Duclaux contient un mélange liquide de trois constituants : eau, alcool amylique et alcool ordinaire. L'alcool amylique, plus connu aujourd'hui sous le terme « pentanol », a pour formule chimique $C_5H_{11}OH$ et pour masse molaire $M = 88,15 \text{ g mol}^{-1}$. C'est un produit de la fermentation de la féculé de pomme de terre. L'alcool ordinaire est simplement « l'éthanol », de formule chimique C_2H_5OH et de masse molaire $M = 46,07 \text{ g mol}^{-1}$. En termes plus contemporains, c'est un mélange ternaire « eau-pentanol-éthanol ». À noter que l'éthanol est miscible dans l'eau mais que le pentanol ne l'est pas ; il est en revanche miscible dans l'éthanol. À l'état pur, ces trois constituants sont à l'état liquide entre 0 et 30 °C.

Lorsque ces trois constituants sont mélangés, il va se produire un phénomène « étrange ». Si le mélange est pauvre en eau (étoile, figure 4), on ne va observer qu'une phase liquide homogène (LIQ) : les trois constituants sont entièrement miscibles, un peu comme quand on mélange de l'eau et du sirop de grenadine.

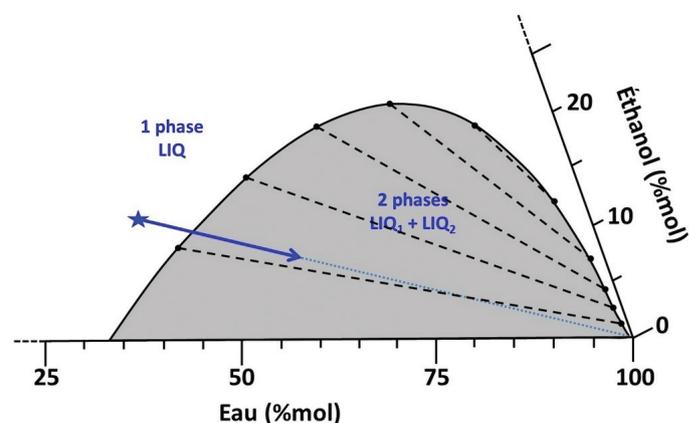


Figure 4 - Équilibres liquide-liquide dans le système ternaire eau-éthanol-pentanol, à 25 °C sous pression atmosphérique, en fonction de la composition du mélange (figure adaptée d'après [10]). Les traits noirs pointillés illustrent les équilibres biphasés entre deux phases liquides $LIQ_1 + LIQ_2$, l'une riche en eau, l'autre riche en alcools (pentanol et éthanol).

Mais si on enrichit le mélange en eau (flèche bleue, *figure 4*), on peut observer une séparation en deux phases, qui sont donc non miscibles et qui vont coexister, un peu comme lorsqu'on essaie de mélanger cette fois de l'eau et de l'huile.

Finalement, quand on ajoute de l'eau, que l'on enrichit le mélange en eau, on peut passer d'un état du mélange des trois constituants où l'on n'observe qu'une phase unique (un liquide, LIQ) à un état du mélange où l'on va observer deux phases différentes (deux liquides, LIQ₁ et LIQ₂, *figure 4*). On dit que les deux liquides LIQ₁ et LIQ₂ sont en « équilibre thermodynamique ». Sur la *figure 4*, l'équilibre thermodynamique entre les deux liquides est représenté par la surface grisée délimitée par la courbe noire continue, et la composition de chacun des liquides est représentée par les ronds noirs à chacune des extrémités des traits noirs en pointillés. Ce passage d'un état où il n'y a qu'une seule phase à un état où l'on observe deux phases liquides est appelé « démixtion ». À noter que ces deux liquides sont deux phases différentes car elles n'ont pas les mêmes propriétés physico-chimiques, et en tout premier lieu, pas la même composition (ronds pleins aux extrémités des traits noirs en pointillés, *figure 4*), ce qui est très important ! Une phase va être composée principalement d'eau (phase aqueuse), l'autre phase contiendra principalement les alcools (phase organique). La propriété intéressante réside dans la différence de masse volumique entre les deux phases. En effet, à 20 °C, la masse volumique de l'eau est $\rho = 0,998 \text{ g cm}^{-3}$ alors que la masse volumique des alcools est inférieure ($\rho_{\text{pentanol}} = 0,825 \text{ g cm}^{-3}$ et $\rho_{\text{éthanol}} = 0,789 \text{ g cm}^{-3}$). La phase aqueuse LIQ₂, riche en eau, va donc être plus dense et se retrouver en dessous de la phase organique LIQ₁, riche en alcools, plus légère (*figure 5*) !

Enfin, le domaine d'existence en composition de ces deux phases LIQ₁ + LIQ₂ aboutit à la courbe noire continue sur la *figure 4* : ce domaine s'appelle une « lacune de miscibilité ».

Oui bon... mais dans le thermomètre à *minima* de Duclaux, on ne peut pas rajouter d'eau dans les tubes scellés. Ils contiennent une quantité fixe du mélange eau-éthanol-pentanol et ils sont fermés hermétiquement !



Figure 5 - Photo du même tube scellé (à 18 °C) avant démixtion (gauche) et après démixtion où l'on observe les deux liquides qui ont démixé (droite).

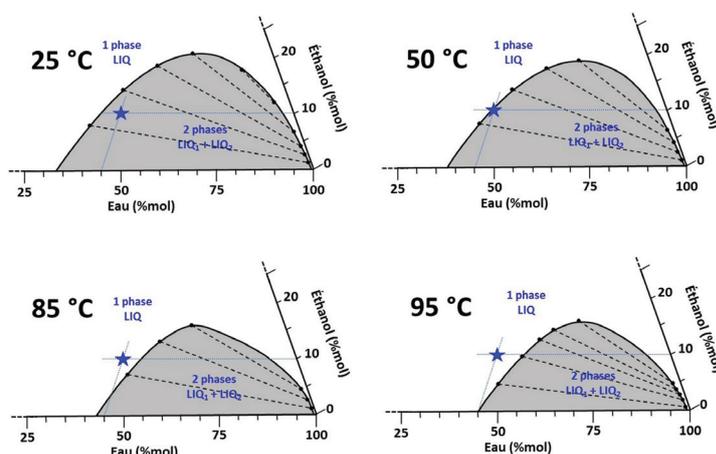


Figure 6 - Équilibres liquide-liquide dans le système ternaire eau-éthanol-pentanol, en fonction de la température sous pression atmosphérique (figure adaptée d'après [10]).

On ne peut pas modifier la composition des tubes scellés, mais on peut agir sur un autre paramètre qui est la température. On observe alors que l'étendue de la lacune de démixtion change : elle diminue au fur et à mesure que l'on augmente la température, comme illustré sur la *figure 6*. Supposons un mélange eau-éthanol-pentanol dont la composition est représentée par l'étoile bleue sur chaque section isotherme de la *figure 6* (10 %mol d'éthanol et 45 %mol d'eau). À 95 °C, pour cette composition, l'étoile bleue se situe dans le domaine où il n'existe qu'une phase LIQ, de même qu'à 85 °C. À 50 °C, la composition choisie est à la limite de la lacune de démixtion. Enfin, à 25 °C, la composition choisie se situe clairement dans le domaine à deux phases LIQ₁ + LIQ₂ : on observera dans le tube scellé deux phases liquides de compositions différentes, donc de masses volumiques différentes comme expliqué plus haut. Finalement, la démixtion du mélange initial en deux phases liquides se produit autour de 50 °C dans notre exemple et est d'autant plus évidente que l'on diminue la température. C'est exactement sur ce phénomène de démixtion apparaissant au refroidissement qu'est basé le thermomètre à *minima* de Duclaux. À chaque tube scellé du thermomètre correspond une composition précise du mélange eau-éthanol-pentanol. Le principe de la mesure repose alors sur la mise en évidence de deux liquides non miscibles qui vont apparaître à une température précise, fonction de la composition précise du mélange. Afin de faciliter l'observation de ces deux liquides, Duclaux a eu l'idée de rajouter un colorant rouge, le carmin, extrait d'un insecte (la cochenille), qui est miscible en phase aqueuse et très peu miscible en phase organique. Duclaux mentionne que l'encre rouge commerciale peut aussi être utilisée [9]. Lors de la démixtion, le colorant va se concentrer dans la phase aqueuse, colorée en rose-rouge, alors que la phase organique va devenir incolore. Ceci rend la visualisation de la séparation des deux liquides encore plus nette, comme observé sur la *figure 5*.

Finalement, comme la température d'apparition de la démixtion dépend de la composition du mélange eau-éthanol-pentanol, on comprend que chaque tube scellé du thermomètre à *minima* contient une composition eau-éthanol-pentanol différente. La maîtrise de la composition de chaque mélange est telle que Duclaux a été capable de préparer des compositions différentes pour que la démixtion se produise à chaque degré entre 0 et 23 °C.

Enfin, arrêtons-nous sur un intérêt très important de ce thermomètre, intérêt que ne présente pas un thermomètre

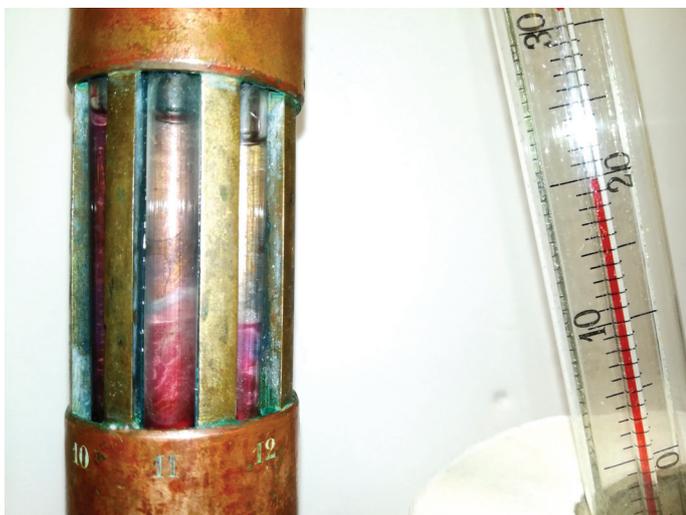


Figure 7 - Observations des tubes scellés du thermomètre à *minima* de Duclaux (gauche) après avoir été immergé dans un liquide à 10 °C puis laissé 1 h à température ambiante dans la pièce à 20 °C. La température de la pièce est mesurée par un thermomètre à capillaire (droite).

traditionnel, comme le thermomètre à capillaire. Un problème apparaît si la température du milieu n'est pas constante : par exemple, l'eau au fond d'un puit. En plongeant un thermomètre à capillaire, il indiquera bien sûr la température minimale au fond du puit mais le temps de le remonter et de réaliser la lecture à la température de la pièce, la température du thermomètre à capillaire aura déjà évolué. Ce n'est pas le cas pour le thermomètre de Duclaux qui conserve « en mémoire » la température minimale. Comment cela se présente visuellement ? Si par exemple la température à mesurer est de 10 °C, tous les tubes scellés dont la température de démixtion est supérieure à 10 °C présenteront deux liquides non miscibles alors que tous les tubes dont la température de démixtion est comprise entre 0 et 10 °C conserveront une seule phase liquide. Cela signifie que le thermomètre a mesuré une température comprise entre 10 et 11 °C : $10,5 \pm 0,5$ °C. Mais le plus incroyable, c'est que l'observation des tubes et des liquides démixés se fait à la température ambiante de la pièce. Ce phénomène est démontré sans trucage sur la *figure 7*. Le thermomètre à *minima* a été plongé dans une eau à 10 °C. Après une heure de maintien à température ambiante hors de l'eau, on observe sur la gauche du thermomètre que le tube 10 présente une seule phase, de couleur rose homogène. Sur la droite, le tube 12 présente clairement une démixtion en deux phases distinctes. Le thermomètre à capillaire indique une température de 20 °C, qui n'est autre que celle de la pièce et du corps en cuivre du thermomètre.

Normalement, lorsque la température réaugmente jusqu'à la température ambiante, les liquides démixés devraient redevenir un seul et même liquide. En réalité, lorsque les deux liquides $LIQ_1 + LIQ_2$ se forment, il est nécessaire de « créer » une interface entre ces deux liquides (visible sur la *figure 5*), et la création de cette interface nécessite de l'énergie (fonction de la tension superficielle de LIQ_1 et LIQ_2). Finalement, même si la température réaugmente, les deux liquides LIQ_1 et LIQ_2 continuent d'exister. On dit qu'ils sont alors individuellement « en équilibre stable », mais que globalement le système constitué des deux liquides à cette température est « hors équilibre thermodynamique » ou « en équilibre instable », car il est nécessaire d'apporter une énergie supplémentaire pour arriver à détruire l'interface entre les deux liquides. C'est grâce à ces principes d'« instabilité » et de « tension

superficielle » que le thermomètre de Duclaux peut conserver « en mémoire » la température minimale atteinte, et que l'on peut donc l'appeler « thermomètre à *minima* ». L'apport d'énergie nécessaire pour détruire l'interface entre les deux liquides se fait en secouant fortement le thermomètre !

Duclaux explique qu'il est facile, sur le même principe, de fabriquer des thermomètres à *maxima* en utilisant des mélanges d'alcool et d'éther [9]. Il conseille dans ce cas de mettre de l'encre bleue pour la coloration du liquide, sans doute pour distinguer facilement les thermomètres à *minima* des thermomètres à *maxima* et éviter les confusions. Bien qu'il termine son article en disant : « *Tous ces appareils sont précis et commodes, et, après en avoir suivi la marche pendant plusieurs mois, je n'hésite pas à en recommander l'emploi* », il ne semble pas qu'il y ait eu une grande diffusion de ce modèle de thermomètre. Il est vrai que la réalisation n'est peut-être pas aussi simple qu'il n'y paraît et que ce thermomètre présente l'inconvénient de ne pas pouvoir indiquer simultanément la température ambiante et la température minimale atteinte, ce que font d'autres modèles de thermomètre à *minima* plus contemporains.

Les auteurs remercient Christine Foulcher, documentaliste-archiviste à l'Institut de France (Académie des sciences), pour les renseignements fournis à la biographie d'Émile Duclaux, ainsi que Christelle Goutaudier et Jean-Jacques Counioux pour leur intérêt à rendre hommage à l'ingéniosité d'Émile Duclaux et leurs précieuses remarques lors de la rédaction de cet article.

- [1] Adnet E., *Catalogue général N° 19 de verrerie, chimie, bactériologie*, 1910, http://cnum.cnam.fr/CGI/fpage.cgi?M9835_1/1/100/902/0/0
- [2] Dujardin J., *Notice sur les instruments de précision appliqués à l'œnologie*, Paris, 1928, p. 465.
- [3] Perrot A., Schwartz M., *Pasteur et ses lieutenants. Roux, Yersin et les autres*, Odile Jacob, 2013.
- [4] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1872, t. 75, p. 1389, <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30321/f1391>
- [5] *Comptes rendus de l'Académie des sciences*, 1885, t. 101, p. 1387, <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30574/f1387>
- [6] Duclaux E., Dosage des alcools, *Annales de l'Institut Pasteur*, t. IX, p. 579.
- [7] Émile Duclaux, Institut Pasteur, Imprimerie Charaire, 1904, p 13 ; *Annales de l'Institut Pasteur*, vol. 18, n° 5, p. 273-276 et n° 6, p. 337-362.
- [8] Duclaux E., Sur la tension superficielle des liquides, *Annales de chimie et physique*, 4^e série, 1870.
- [9] Duclaux E., Sur les équilibres moléculaires dans les mélanges de liquides ; nouveaux thermomètres à minima et à maxima, *J. Phys. Théo. Appl.*, 1876, 5(1), p. 13.
- [10] Fernandez-Torres M.J., Gomis-Yagües V., Ramos-Nofuentes M., Ruiz-Bevia F., The influence of the temperature on the liquid-liquid equilibrium of the ternary system 1-pentanol-ethanol-water, *Fluid Phase Equilibria*, 1999, 164, p. 267.

Jérôme ANDRIEUX,

Maitre de conférences, Université de Lyon, LMI UMR 5615.

Françoise KHANTINE-LANGLAIS,

Chercheuse associée, S2HEP EA 4148, Université de Lyon.

* Courriels : jerome.andrieux@univ-lyon1.fr ;

francoise.langlois@univ-lyon1.fr