

Pierre-Antoine Favre (1813-1880)

par Henri Tachoire

(Laboratoire de thermochimie, Université de Provence, 13331
Marseille Cedex 3)



H. Tachoire.

La lecture de trois mémoires, publiés en 1852 et 1853 dans les *Annales de chimie et de physique*, donne une idée assez précise de l'importance des travaux de Favre et de son collaborateur Silbermann dans le domaine de la thermochimie expérimentale.

Ces trois mémoires, intitulés « Recherches sur les quantités de chaleur dégagées dans les actions chimiques et moléculaires » (1), et la thèse de Favre (novembre 1853) constituent la synthèse d'une longue série de compte rendus à l'Académie des Sciences publiés à partir de 1844 (2). Le sujet concerné était d'actualité puisque cette Académie propose, dès 1843, le thème : « Détermination des quantités de chaleur dégagées dans les réactions chimiques » pour son Grand Prix des Sciences physiques. En 1850, Favre et Silbermann recevront une « indemnité » de mille cinq cents francs dans le cadre de ce prix (3).

Pierre-Antoine Favre naît, à Lyon, le 20 février 1813. Il est d'abord l'élève puis le préparateur de Peligot au Conservatoire National des Arts et Métiers. Quand il soutient sa thèse, il est agrégé à la Faculté de médecine de Paris et Chef de travaux de chimie analytique à l'École centrale des arts et manufactures. En 1854, il est nommé professeur de chimie à la Faculté des sciences de Marseille qui vient d'être créée. Membre correspondant de l'Académie des sciences, il quitte son poste, pour des raisons de santé, en 1878, alors qu'il est doyen de la Faculté depuis plusieurs années. Sa retraite est de courte durée puisqu'il disparaît le 17 février 1880.

Le 21 février, sous la présidence de Becquerel, le secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences lui rend hommage :
...« *La vie de notre savant correspondant (demeurera) liée, d'une manière étroite, à la naissance, aux progrès et à l'histoire de la thermochimie* ».

L'Académie avait d'ailleurs couronné deux fois les travaux de Favre, d'abord par le prix Jecker, puis par le prix Lacaze, en 1875. Le rapporteur, Berthelot, reconnaissait que « *ses résultats ont le mérite d'avoir ouvert la voie aux savants qui sont venus depuis* »...

On doit à Favre et à Silbermann, préparateur de physique au Conservatoire National des Arts et Métiers, l'invention de deux systèmes calorimétriques, le calorimètre à jaquette isotherme et le calorimètre à mercure.

Les figures 1 représentent la coupe verticale du premier appareil ainsi que les divers dispositifs expérimentaux * destinés à la mesure des chaleurs de combustion dans l'oxygène et dans le chlore.

* *L'auteur a pu reconnaître la trousse contenant ces instruments; elle est conservée à la Faculté des Sciences de Marseille.*



P.-A. Favre.

Le vase calorimétrique est en cuivre argenté, sa paroi est polie. Par l'intermédiaire de quatre bouchons de liège taillés en biseau, il repose sur le fond d'une enceinte, également en cuivre argenté, dont la paroi intérieure est polie. Cette deuxième enceinte est plongée dans un système à double enveloppe contenant de l'eau. Cela permet « d'atténuer les irrégularités dues aux courants d'air ». La peau de cygne avec son duvet, disposée entre la seconde enceinte et la jaquette d'eau sensiblement isotherme, joue le même rôle*.

L'ensemble est surmonté d'un couvercle également doublé de peau de cygne et traversé par un agitateur à mouvement de va-et-vient. La chambre à combustion est en cuivre mince doré; elle est munie d'un bouchon conique à baïonnette servant de support aux différents vases à combustible; à sa partie inférieure, un récipient recueille l'eau éventuellement produite au cours des combustions; elle comporte aussi deux tubulures ainsi qu'un long serpent. L'une de ces tubulures sert à introduire l'oxygène, l'autre permet aux gaz de quitter la chambre à combustion. Le bouchon conique à baïonnette est muni lui-même de deux tubulures. La première porte une fenêtre transparente *athermane* (quartz, alun ou verre) qui permet d'observer les réactions. La seconde supporte un jet d'hydrogène, un dard à oxygène ou un simple bouchon, cela suivant le type de manipulation réalisé. Dans tous les cas, la détermination du bilan chimique des réactions est déjà réalisée par analyse des produits et non des réactifs (4).

Favre et Silbermann semblent avoir imaginé leur calorimètre à mercure pour mesurer des chaleurs spécifiques et des chaleurs latentes (5).

La figure 2 représente la coupe verticale de ce « thermomètre à calories ». L'appareil comprend essentiellement un récipient sphérique contenant du mercure, un litre environ. La cellule calorimétrique est constituée par un « doigt » en fer ou en platine d'une trentaine de millimètres de diamètre et d'une centaine de millimètres de longueur.

Cette cellule contient une certaine quantité de mercure qui

* Il est bon de rappeler que le calorimètre le plus utilisé par Crawford, Dulong..., était constitué par un simple récipient en cuivre contenant une certaine quantité d'eau et un thermomètre.

améliore le contact thermique avec les dispositifs expérimentaux. Le récipient principal comporte deux tubulures. La première est équipée d'un tube capillaire de cinq cents millimètres de longueur (le repérage de l'index de mercure peut être réalisé au vingtième de millimètre), la deuxième d'un piston mobile en acier qui permet de déplacer à volonté l'index de mercure.

Ce calorimètre, prévu initialement pour fonctionner en « thermomètre à poids » et « thermomètre à tige », ne fut utilisé que comme « thermomètre à tige ».

Son étalonnage était réalisé de la façon suivante : on mesurait directement le déplacement de l'index de mercure correspondant à la détection d'une calorie. Pour cela, on introduisait dans la cellule calorimétrique une certaine quantité d'eau initialement à 100 °C. La mesure de la température finale et du déplacement de l'index permettait de calculer le paramètre d'étalonnage, de l'ordre de trois dixièmes de millimètre par calorie pour l'un des premiers appareils construits.

Sa nomination à Marseille, en 1854, ne détourne pas Favre de la calorimétrie et de la thermochimie. Pendant une vingtaine d'années, il s'intéresse à la mesure des chaleurs de mélange, de dilution (6a), de dissolution (6b, 6c) d'adsorption (7). Il réalise aussi de nombreuses expériences calorimétriques sur la pile électrique et sur l'« équivalent mécanique de la chaleur » (13).

Favre défend ses travaux avec fougue (10). Pour répondre à des critiques, il est amené à préciser longuement les conditions optimales d'utilisation du calorimètre à mercure (10b). Ses rapports avec Raoult ne sont pas toujours très bons... : *Si je n'ai rien emprunté à Monsieur Raoult, il m'a beaucoup emprunté* écrit-il (8). Son travail de recherche ne l'éloigne pas de l'enseignement puisqu'il publie, en 1864, un « Aide-Mémoire de Chimie » (9).

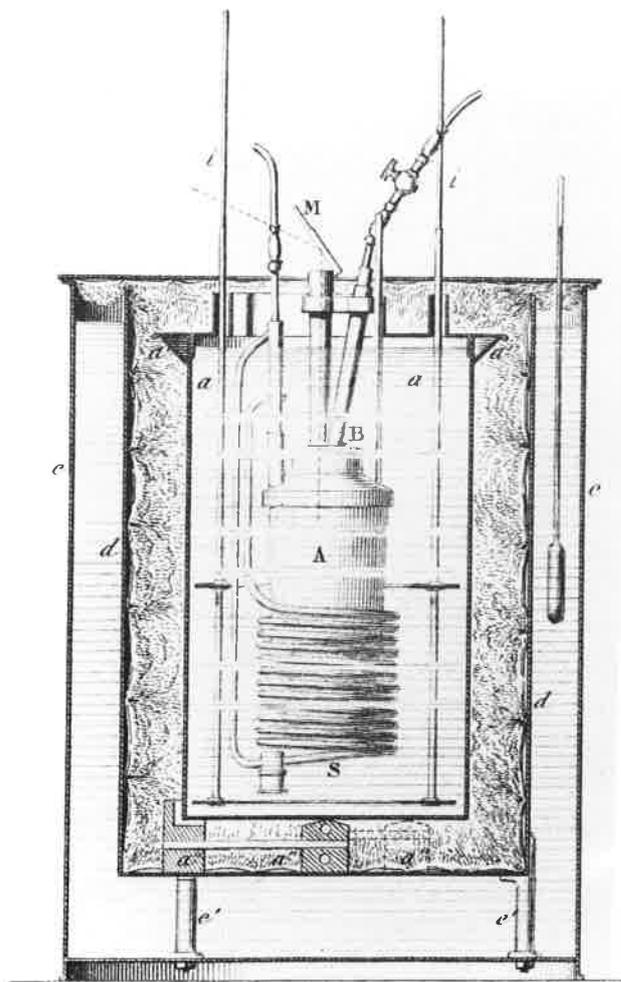


Figure 1a. Calorimétrie de Favre et Silbermann (extrait de la référence 1) : coupe verticale.

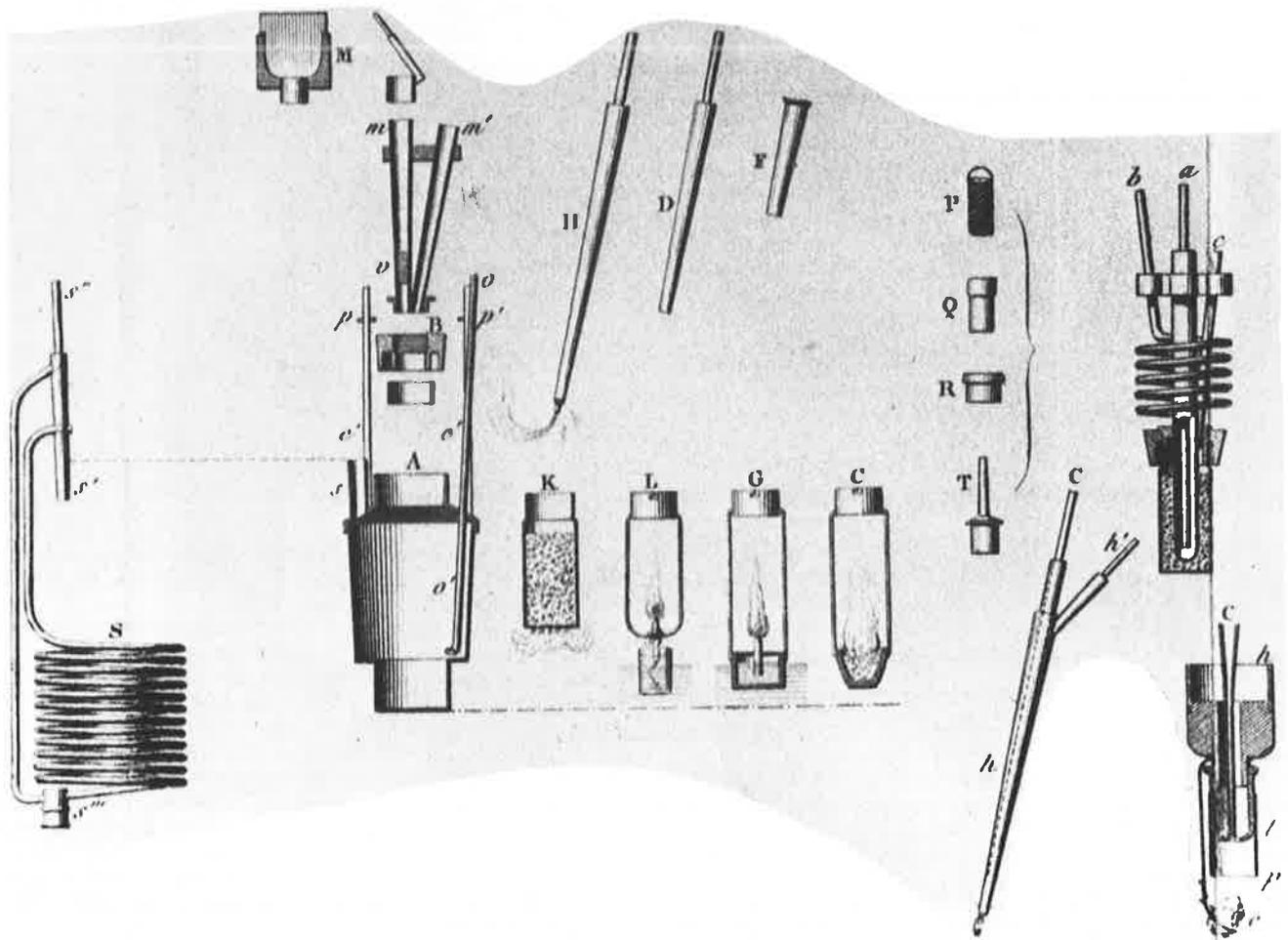


Figure 1b. Calorimétrie de Favre et Silbermann : dispositif destiné à la mesure des chaleurs de combustion.

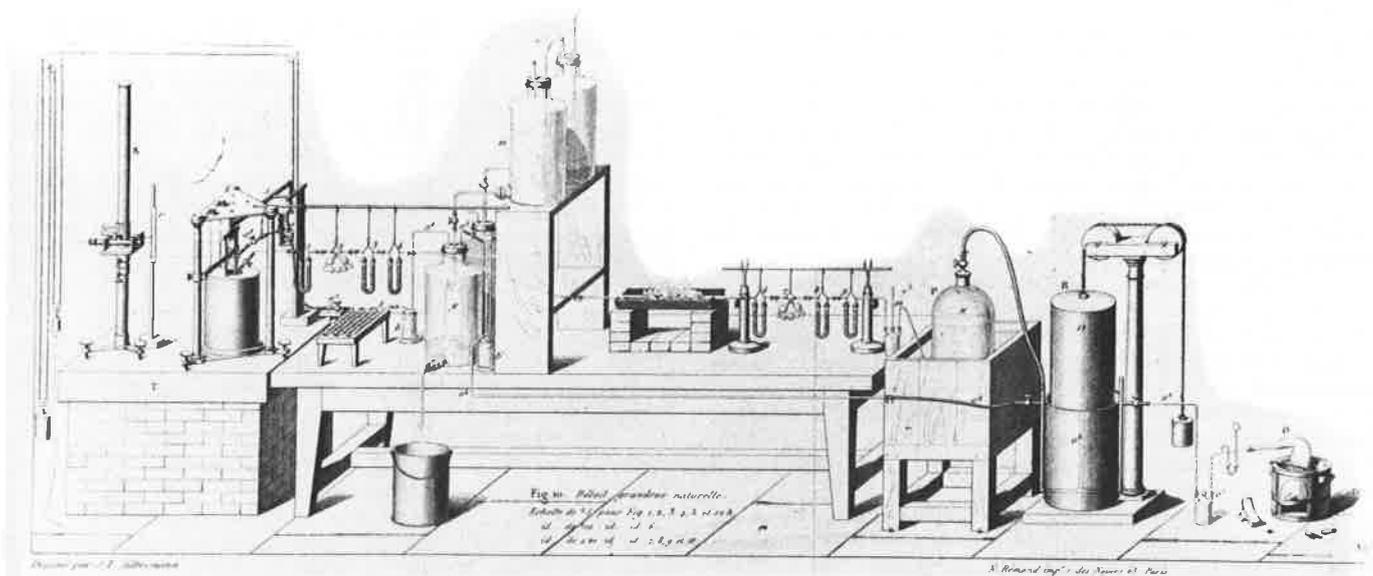


Figure 1c. Calorimétrie de Favre et Silbermann : schéma de l'ensemble du système calorimétrique.

En 1868 (11), Favre décrit un « nouveau calorimètre à combustions vives ». Cet instrument dérive de l'appareil à eau et de l'appareil à mercure déjà construits avec Silbermann : c'est un appareil à mercure muni d'un moufle contenant 6 litres d'eau dans lequel on place la chambre à combustion déjà décrite. L'enveloppe contenant le mercure est en fonte, elle comporte sept moufles en fer, plus petits que le précédent, ce qui permet de faire fonctionner l'appareil en calorimètre à mercure.

L'étalonnage de l'appareil peut être réalisé de deux façons différentes,

- par condensation dans le moufle d'une masse connue de vapeur d'eau,
- par une réaction dont la chaleur est « bien connue » (combustion du « charbon pur »).

Favre fit construire par Golaz (Paris) plusieurs appareils de ce type,

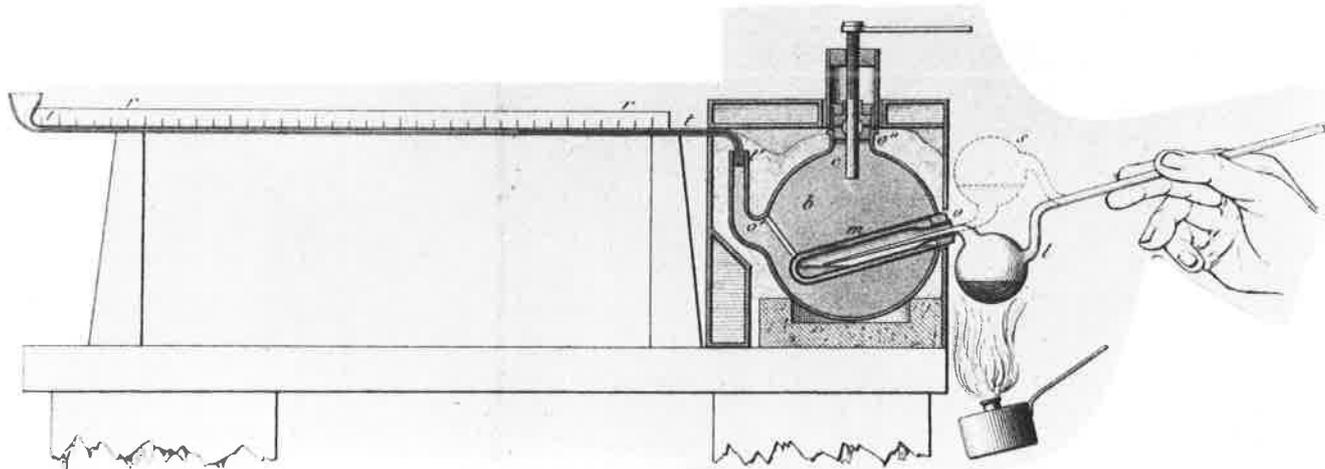


Figure 2. Schéma représentant le calorimètre à mercure (extrait de la référence 5).

l'un d'eux comportant un moufle de 12 litres destiné à des recherches sur les gaz conduites en collaboration avec un ingénieur des Ponts et Chaussées, Gustave Desplaces. Saint-Claire Deville eut l'occasion de voir ces appareils fonctionner « avec la facilité et la régularité de véritables balances destinées à mesurer les quantités de chaleurs ».

...« puissent ces recherches faire pressentir l'avenir réservé à la thermochimie qui vient à peine de naître »...

...« si la balance, qui dans les mains de Lavoisier et de ses successeurs a servi à créer la chimie moderne (...), est un instrument indispensable aux chimistes, le calorimètre ne lui cède pas en importance ; il mesure, pèse, pour ainsi dire, la force mise en jeu dans les réactions chimiques et donne l'expression thermodynamique de la formation des corps ». Voilà ce que Favre écrit dans l'un des ses derniers mémoires à l'Académie des Sciences (12), prévoyant le développement actuel des méthodes calorimétriques.

Indiquons brièvement le type de mesures réalisées par Favre et ses collaborateurs :

- Les appareils décrits ont permis de déterminer le bilan énergétique de nombreuses réactions de la chimie organique et de la chimie minérale. La quantité et la diversité des mesures sont impressionnantes. Les chaleurs de combustion dans l'oxygène de l'hydrogène, des hydrocarbures, du soufre et de plusieurs de ses composés, du carbone, du diamant et du monoxyde de carbone, d'esters, d'alcools et d'acides organiques, de nombreux corps gras, la chaleur de combustion du chlore dans l'hydrogène, plusieurs chaleurs de décomposition ont été déterminées à l'aide du calorimètre à combustions vives.

- Le calorimètre à mercure a permis d'effectuer une quantité peut-être encore plus élevée de mesures. Capacités calorifiques et chaleurs latentes, réactions acides-base, doubles décompositions de sels, dissolutions, dilutions dans l'eau de composés organiques et inorganiques ont été étudiées en grand nombre.

- Des mesures calorimétriques, très originales pour l'époque, furent également réalisées sur les piles électriques : un volume publié en 1875 rassemble les résultats obtenus par Favre dans ce domaine pendant plus de vingt ans (13).

- A l'aide d'un calorimètre à mercure équipé de plusieurs moufles, Favre a étudié, par exemple, une dizaine de « couples voltaïques » et montré qu'« une partie de la chaleur de la réaction chimique reste

confinée dans la pile et ne peut pas concourir à produire un travail utile dans le circuit... qu'il y a toujours une quantité notable de chaleur qui n'est pas transmissible en circuit » (13).

- Gibbs souligna l'intérêt du travail de Favre dans le troisième de ses mémoires fondamentaux publié dans les *Transactions of the Connecticut Academy of Sciences*, en 1878. L'étude de Favre contient en effet de nombreux résultats expérimentaux et des réflexions concernant l'impossibilité de transformer intégralement en travail l'énergie libérée par la réaction de la pile.

- Favre consacra ainsi plus de trente ans à ses mesures au cours d'une période qui fut capitale pour l'énergétique chimique. Elle vit en effet la naissance d'une « mécanique » fondée uniquement sur la thermochimie, système thermochimique, de Thomsen (1854), principe du travail maximum de Berthelot (1869), puis son effacement devant la thermodynamique grâce, entre autres, à Clausius et Gibbs.

Bibliographie

- (1) P.A. Favre et J.T. Silbermann, *Ann. Chim. Phys.*, 1852, **34**, 357, 1852, **36**, 5, 1853, **37**, 406.
- (2) Par exemple : P.A. Favre et J.T. Silbermann, *C.R. Acad. Sci.*, 1844, **18**, 695, 1845, **20**, 1565, 1845, **20**, 1734, 1845, **21**, 941, 1846, **22**, 823, 1846, **22**, 1140, 1846, **22**, 4833, 1846, **23**, 199, 1846, **23**, 411.
- (3) *C.R. Acad. Sci.*, 1850, **31**, 753.
- (4) P.A. Favre et J.T. Silbermann, *C.R. Acad. Sci.*, 1845, **20**, 1565.
- (5) P.A. Favre et J.T. Silbermann, *C.R. Acad. Sci.*, 1846, **22**, 1140.
- (6a) P.A. Favre et Ch. du Queylar, *C.R. Acad. Sci.*, 1860, **50**, 1150.
- (6b) P.A. Favre et C.A. Valson, *C.R. Acad. Sci.*, 1871, **73**, 1144.
- (6c) P.A. Favre, *Recherches thermochimiques sur les mélanges*, Arnaud impr., Marseille, 1862.
- (7) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1873, **77**, 649.
- (8) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1868, **66**, 472.
- (9) P.A. Favre, *Aide-Mémoire de Chimie*, Gauthier-Villars éd., Paris, 1864.
- (10a) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1864, **59**, 783.
- (10b) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1871, **73**, 717.
- (11) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1868, **66**, 788.
- (12) P.A. Favre, *C.R. Acad. Sci.*, 1868, **66**, 252 et 1231.
- (13) P.A. Favre, *Mémoire sur la transformation et l'équivalence des forces chimiques*, Imprimerie nationale, Paris, 1875.