

1.5. la découverte des gaz.

Sommaire.

1. Les conceptions anciennes sur la nature de l'air.
 2. La mise en évidence chimique des gaz.
 3. La découverte de la pression atmosphérique
 4. L'élasticité de l'air.
 5. Le thermomètre à air d'Amontons et le concept du zéro absolu.
 6. La découverte de nouveaux gaz.
 7. La dilatation thermique des gaz.
 8. Les lois de composition des gaz.
 9. Les gaz réels.
- Résumé.
- Annexe 1. L'expérience du Puy-de Dôme.
- Annexe 2. Les Mémoires de Guillaume Amonrons.
- Annexe 3. Le Mémoire de Gay-Lussac de 1802.
- Annexe 4. Compléments de Biot sur la dilatation des gaz.
- Annexe 5. Le Mémoire de Gay-Lussac de 1808.
- Annexe 6. Les lois des gaz parfaits.

1. Les conceptions anciennes sur la nature de l'air⁽¹⁾.

La physique d'Aristote conçoit la nature comme étant composée de quatre éléments fondamentaux: la terre, l'eau, l'air et le feu., dogme qui perdurera durant tout le Moyen-Âge.

Les Anciens connaissaient bien évidemment les divers phénomènes atmosphériques (nuages, vents, pluies, etc) et savaient que l'air est plus rare sur les montagnes que dans les vallées.

On trouve à plusieurs reprises chez les auteurs de l'Antiquité grecque l'idée que l'atmosphère comprend deux couches. Ainsi, Pythagore (cité par Diogène Laerte *Vie de Pythagore*) distinguait l'air impur ($\alpha\eta\rho$) au niveau inférieur et l'air pur ou éther ($\alpha\iota\theta\eta\rho$) au niveau supérieur. Platon (*Timée*, *Phédon*) précise que l'air que nous respirons est grossier et rempli de vapeurs tandis qu'au-dessus, l'éther est l'air pur dans lequel baignent les corps célestes. L'éther se distingue des autres par sa pureté et son inaccessibilité: c'est la quintessence, ou cinquième élément.

La matérialité de l'air proprement dit était reconnue, même si on ignorait tout de sa nature. Empédocle, Aristote, Asclépiade pensaient que la respiration révélait la pesanter de l'air. Aristote a même trouvé qu'une vessie gonflée d'air pesait plus lourd qu'une vessie vide. L'air apparaissait comme l'un des quatre éléments constitutifs aux côtés de la terre, de l'eau et du feu.

Les Anciens connaissaient les pompes hydrauliques. L'explication donnée pour la montée de l'eau était que la nature avait horreur du vide, doctrine dite aristotélicienne qui se perpétua jusqu'au XVIIIème siècle.

2. La mise en évidence chimique des gaz.

En 1630, le médecin périgourdin Jean Rey chercha à expliquer pourquoi un morceau d'étain pesant 2 livres et 6 onces donnait après calcination une chaux pesant 2 livres et 13 onces, soit 7 onces de plus que le produit initial. Rey attribua à l'air le surplus de poids du produit calciné⁽²⁾. Le raisonnement de Rey reposait à la fois sur la reconnaissance de la matérialité de l'air, qui devenait donc un corps pesant, et sur le principe de la conservation de la matière. On ne peut qu'admirer le raisonnement de Jean Rey à une époque où on n'avait pas la moindre conscience la nature de l'air, et donc des mécanismes de l'oxydation et de la combustion.

Les travaux de Jean Rey furent publiés dans ses *Essays*. Son ouvrage, trop en avance sur son temps, tomba dans l'oubli. Mais un siècle et demi plus tard, le grand Lavoisier, qui avait fait sa devise de la conservativité de la matière, prit connaissance par hasard des écrits de Jean Rey. Il nous décrit lui-même sa réaction d'incrédulité dans ses *Oeuvres* publiées à titre posthume en 1862⁽³⁾: "*Je n'ai pu me défendre de soupçonner longtemps que les essais de Jean Rey avaient été composés à une date très postérieure à celle que porte le frontispice de l'ouvrage.*" Finalement convaincu de son authenticité, Lavoisier rend hommage à la perspicacité de Jean Rey.

Il faudra attendre quelques années de plus pour qu'un chimiste et médecin installé près de Bruxelles, Jean-Baptiste Van Helmont⁽⁴⁾, s'en remette à l'expérience et non à la croyance ancestrale pour s'attaquer au dogme des quatre éléments. La mèche d'une bougie qu'on vient d'éteindre laisse échapper une fumée qu'on peut facilement rallumer: par cette constatation (citée autrefois par Lucrèce), Van Helmont en déduit que le feu provient de la fumée et ne saurait donc être un élément constitutif.

Une autre expérience bien plus longue le conduisit à abandonner à la terre son statut d'élément constitutif. Dans une caisse contenant 200 livres de terre, il planta un jeune saule de 5 livres qu'il laissa pousser durant cinq ans en l'arrosant uniquement avec de l'eau. Au bout de ce temps, l'arbre a pris un poids de 169 livres tandis que la terre est à peu près restée à son poids initial. Le poids supplémentaire acquis par l'arbre, ne relève donc pas du tout de l'élément constitutif terre mais uniquement de l'eau.

Il ne subsiste donc pour Van Helmont que deux éléments constitutifs: l'air et l'eau. C'est une avancée conceptuelle importante, basée sur l'expérimentation, à une époque où on ignorait à peu près tout de l'investigation chimique.

C'est encore par l'expérience que Van Helmont est amené à postuler l'existence de corps invisibles et impalpables auxquels ils donne le un nouveau nom: *gas*. Ainsi, lorsqu'on brûle 63 livres de charbon de chêne, on n'obtient qu'une livre de cendre. Il en déduit que le reste est un gaz qu'il nomme *esprit sylvestre*. Il a refait comme Jean Rey l'expérience de la bougie allumée sous cloche et qui s'éteint après une montée du niveau de l'eau. Cette expérience est en quelque sorte l'acte de découverte du gaz carbonique dans un contexte où personne ne soupçonnait l'existence de l'oxygène de l'air et donc de son rôle chimique.

Van Helmont a recensé plusieurs sources d'esprit sylvestre, mais aussi plusieurs types de gaz selon leurs propriétés (inflammabilité, odeur). Bien entendu, les moyens d'analyse de l'époque étaient particulièrement rudimentaires. Mais il put néanmoins mettre en évidence que le gaz intestinal (vent, *flatus*) diffère du gaz sylvestre, ne serait-ce que parce qu'il s'allume au passage dans une bougie. De même, il identifia l'esprit de sel (qu'on appellera plus tard gaz chlorhydrique) issu du mélange d'eau forte (plus tard appelé acide nitrique) avec du sel marin.

En résumé, Van Helmont, après avoir remis en cause la doctrine des quatre éléments constitutifs, a inventé un mot, "gaz", pour désigner des substances volatiles et invisibles mais néanmoins bien matérielles. Il a montré leur pluralité: il y en a plusieurs, distinguées par des comportements différents. La vapeur d'eau lui paraissait relever de cette catégorie. Et pourtant, il ne fut jamais effleuré par l'idée que l'air lui-même puisse être un gaz. L'air est selon lui un réceptacle contenant du vide entre ses spores où viennent se loger les vapeurs ou exhalaisons que sont les gaz. C'est pourquoi, dit-il, les combustions en vase clos s'arrêtent lorsque les spores de l'air sont saturés ... Il faudra attendre encore longtemps avant qu'on n'accorde à l'air son statut de gaz.

Jean Baptiste Van Helmont mourut en 1644. Son ouvrage *Ortus medicinae* fut publié en 1648 par son fils.

L'Anglais Robert Boyle (ses premiers écrits - *The sceptical chimist* - datent de 1661) fait franchir un pas énorme à la Chimie. Il développe la notion d'élément, c'est-à-dire ce qui est indécomposable, et estime qu'il doit y en avoir bien plus que les quatre ou cinq issus des dogmes aristotéliens. Ce physicien chimiste a constitué une base expérimentale très fournie qui lui a permis de découvrir de nombreux corps. Il fut le premier à distinguer les notions de mélange (*mixture*) et de combinaisons (*compound mass*): *Dans un mélange, les corps qui y entrent conservent chacun leurs propriétés caractéristiques (...); dans une combinaison, les parties constituantes perdent leurs propriétés primitives et sont inséparables*⁽⁵⁾.

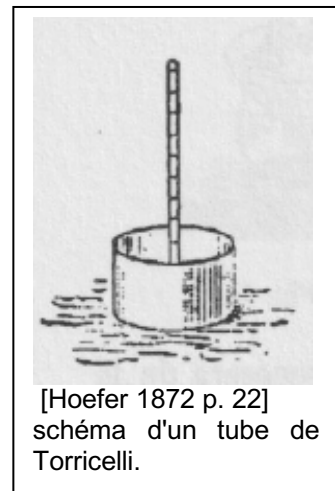
Concernant l'air, Boyle a fait une observation capitale. la réaction entre le cuivre et l'ammoniaque absorbe une partie de l'air, et l'air restant est irrespirable: les souris y meurent. Néanmoins, Boyle voyait encore l'air à la façon de Van Helmont: un réceptacle où se logent les exhalaisons⁽⁶⁾. Le disciple de Boyle, John Mayhow (mort en 1679), va beaucoup plus loin en décelant au sein de l'air une partie active à partir de quelques expériences comme celle de la chandelle qui brûle dans une cloche remplie d'eau et dont la combustion s'arrête lorsque l'eau est montée à une certaine hauteur⁽⁷⁾. Mayhow en déduit que ce n'est pas l'air en entier qui entretient la flamme, mais sa partie active. Boyle lui-même avait reconnu que la respiration était entretenue par la seule partie active de l'air, sa *vital substance*.

On peut donc dire que Boyle et encore plus Mayhow se sont approchés au plus près de l'identification d'un nouveau gaz qui aurait dû être cette substance vitale qu'ils avaient pourtant reconnue. Mais, non dégagés des vues contemporaines sur la nature de l'air, ce ne sont pas eux qui passèrent à la postérité comme les découvreurs de l'oxygène.

3. La découverte de la pression atmosphérique.

Un jardinier de Florence voulut un jour élever de l'eau dans une pompe plus longue que les autres et se rendit compte qu'il ne parvenait pas à amener l'eau à une hauteur supérieure à 32 pieds. Le physicien Galilée, prévenu de ce fait, fit l'hypothèse que le poids de l'air était la cause de cette limitation⁽⁸⁾. Mais Galilée mourut en 1642 avant de développer son idée. Ses disciples Torricelli et Viviani eurent l'idée dès 1643 de faire une expérience avec du mercure plutôt que de l'eau, et ils constatèrent que ce liquide ne pouvait s'élever au-delà de 27 pouces 1/2. Or, les hauteurs limites d'une colonne d'eau (32 pieds) et de mercure (27 pouces 1/2) étaient exactement dans le rapport inverse de leur densité. Torricelli émit alors l'hypothèse que la pesanteur de l'air pouvait être la cause de ces effets plutôt que la soi-disante horreur du vide attribuée à la nature⁽⁹⁾. Il fut sans doute à l'origine du premier baromètre en 1644 (le tube de Torricelli), mais il mourut en 1647.

Mis au courant de tous ces travaux, Pascal voulut tester expérimentalement la question du poids de l'air, l'idée étant que plus on s'élève, plus le poids de l'air doit diminuer. Ce fut la fameuse expérience du Puy-de-Dôme du 19 septembre 1648 (voir Annexe 1) qui montra sans conteste à l'aide de tubes de Torricelli que la cause de la montée d'un liquide dans le vide était le poids de l'air.



La mesure de la pression donna lieu à de multiples dispositifs appelés baromètres⁽¹⁰⁾. Cassini et Mariotte appliquèrent les baromètres aux mesures hypsométriques (mesures des altitudes). D'autres physiciens comme Pascal étudièrent les variations barométriques, ce qui aboutit plus tard à la notion de lignes isobariques et au début de la science météorologique⁽¹¹⁾.

Le physicien Otto von Guericke, qui était aussi le bourgmestre de Magdebourg, connaissait les travaux de Galilée et de Pascal. Il conçut des dispositifs pour obtenir le vide. Il observa dans un air raréfié que les animaux ne pouvaient survivre, que l'eau entraînait en ébullition et qu'on n'entendait plus le tintement des clochettes. Après bien des tâtonnements, il mit au point une machine pneumatique consistant en deux hémisphères en cuivre bien adaptés l'un à l'autre. Une fois accolés l'un à l'autre par la force de la pression atmosphérique, il fallait la force conjointe de seize chevaux pour disjoindre les deux hémisphères, provoquant un grand bruit similaire à un coup de canon.. Cette expérience, reprise en 1654 à la Diète de Ratisbonne devant l'empereur Ferdinand III, eut un grand retentissement et mettait fin de façon spectaculaire à la théorie dite de l'horreur du vide⁽¹²⁾.

Les travaux d'Otto von Guericke sur le vide furent publiés qu'en 1672.

4. L'élasticité de l'air.

Nous voici dans les années 1660. Que de progrès accomplis depuis deux ou trois décennies dans la compréhension du rôle physique de l'air, même si sa nature profonde échappe encore aux scientifiques de l'époque. L'air est pesant, au même titre que l'eau ou le mercure. Les physiciens vont maintenant établir que l'air est élastique.

Ce sont surtout des expérimentateurs anglais qui se sont attelés à ce travail. Parmi eux, Robert Boyle a repris les expériences de Otto von Guernicke sur le vide, améliorant son dispositif avec l'aide de Robert Hooke. Bien que reconnaissant l'antériorité de von Guericke, Boyle finit par passer en Angleterre pour l'inventeur de la machine pneumatique.

D'autres physiciens anglais basés à Cambridge et Halifax, Henry Power et Richard Towneley, refirent l'expérience de Pascal sur des montagnes voisines. Après deux séries d'expériences, en 1653 puis en 1661-1662, ils trouvèrent une relation simple entre le volume d'air emprisonné dans un tube analogue à celui de Torricelli et la pression donnée par la hauteur du mercure: le volume varie comme l'inverse de la pression. Pour reprendre leurs termes,

p_1 étant la pression atmosphérique (*Mercurial Standard*)

v_1 étant le volume initial d'air à la pression atmosphérique (*Ayr*)

p_2 étant la pression de l'air dilaté (*Mercurial Complement*)

v_2 étant le volume de l'air dilaté (*Ayr Dilated*)

ils établissent la relation suivante: $p_1 v_1 = p_2 v_2$.

Mais Robert Boyle avait lui-même réalisé des expériences similaires et était parvenu à la même relation entre la pression et le volume, un peu plus tardivement que les précédents, guidé d'ailleurs par leurs résultats qui lui avaient été communiqués. Il se trouve que les résultats de Boyle furent publiés en 1662 (dans un appendice de ses *New Experiments*) tandis que ceux de Towneley et Power, pourtant antérieurs, ne furent publiés qu'en 1663 dans un ouvrage de Henry Power (*Experimental Philosophy*)⁽¹³⁾. C'est pourquoi cette loi est devenue pour les Anglais la loi de Boyle, bien que Boyle lui-même n'a pas cherché à en revendiquer la paternité, ayant au contraire souligné la valeur de l'hypothèse de Towneley⁽¹⁴⁾.

Quelques années plus tard, le Français Edme Mariotte dégage de ses résultats quantitatifs une "règle de la nature" selon laquelle "la condensation de l'air se fait selon la proportion des poids dont il est chargé". Ses expérimentations sont publiées dans son *Discours de la Nature de l'Air* en 1676⁽¹⁵⁾.

Voici une description de du dispositif de Mariotte⁽¹⁶⁾. Il s'agit d'un tube recourbé à deux branches verticales AD et CE reliées par une branche horizontale B. Le tube est ouvert en A, fermé en C. En versant par A juste ce qu'il faut de mercure pour remplir la branche B, on isole l'air contenu dans la branche CE qui est à la pression atmosphérique. En ajoutant du mercure par A, on constate qu'il monte moins vite dans la branche CE que dans la branche AD. Lorsque le mercure est monté à une certaine hauteur dans la branche CE, le volume de l'air emprisonné a diminué dans une proportion connue: par exemple si le niveau du mercure est en I, le volume correspondant est égal à 2/3 du volume initial. La pression de l'air au-dessus de I est alors égale à celle exercée par le poids de la colonne de mercure surmontant dans la branche ouverte l'indice de même hauteur (dans l'exemple, L) augmentée de la pression atmosphérique. Or on constate que cette pression est inversement proportionnelle au volume de l'air emprisonné. Ainsi, dans l'exemple donné, et si la pression atmosphérique est de 28 pouces de mercure, on constate que la hauteur de mercure au-dessus de l'index L est égale à 14 pouces.

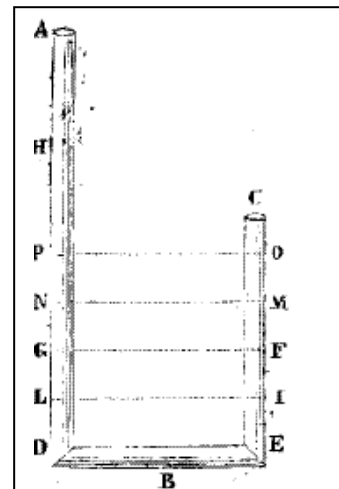


Fig. 9.

Ferdinand Hoefer p. 45.
Histoire de la physique
et de la chimie (1872).

Ces divers travaux validaient cette règle de la nature, pour reprendre l'expression de Mariotte qui s'énonçait ainsi: lorsqu'on comprime ou dilate une masse d'air, son volume et sa pression varient en raison inverse l'un de l'autre. Boyle comme Mariotte n'ont pas approfondi l'influence de la température, mais ils savaient que cette loi se vérifiait à température constante. Tout comme les Anglais appelèrent cette relation la loi de Boyle, les Français l'appelèrent la loi de Mariotte. Au mieux, ce fut la loi de Boyle-Mariotte qui aurait été plus justement nommée loi de Towneley et Power.

Pourtant, le consensus ne fut pas immédiat, et la loi connut ses détracteurs qui invoquaient les effets de diverses caractéristiques qu'on prêtait alors à la nature de l'air. Boyle et Mariotte comparaient eux-mêmes l'air à une éponge susceptible de se réduire sous l'effet d'une compression⁽¹⁷⁾.

5. Le thermomètre à air d'Amontons et le concept du zéro absolu.

Boyle et Mariotte avaient tous les deux souligné que leur loi n'était valable que si la température restait constante. Mais il fallut attendre quelques années pour qu'un physicien de génie, Guillaume Amontons (mort en 1705 à 42 ans), obtienne des résultats quantitatifs décisifs sur l'influence de la température - le "degré de chaleur" selon le langage de l'époque - sur le "ressort de l'air.

Amontons a procédé entre 1699 et 1705 à diverses mesures avec un dispositif qu'il appelle un "thermomètre à air" (Annexe 2). Une masse d'air est enfermée dans un volume fermé fixe relié à un tube à mercure. Lorsqu'on chauffe l'air, il monte en pression, et on a donc à tout moment la valeur de la température et la pression. En fait, Amontons considérait trois températures:

- la température ambiante, qu'il appelle la température tempérée,
- la température de la glace fondante, dont on savait que c'était un point fixe de température,
- la température de l'eau bouillante, dont la nature de point fixe de température a précisément été comprise par Amontons lui-même.

Amontons a établi une corrélation entre la pression d'une masse d'air à volume constant et la température. Il trouve notamment que volume d'air maintenu constant passe d'une pression de 51 pouces 6 lignes (= 51.5 pouces) pour la glace fondante à une pression de 73 pouces pour l'eau bouillante, ce qui fait une augmentation de 0.417. Amontons perçoit la limite inférieure du froid, ce qu'il appelle "l'extrême froid" comme étant celle qui correspondrait à une pression nulle: ce faisant, on peut le considérer comme l'inventeur de la notion de zéro absolu, expression qui s'imposera bien plus tard.

On peut d'ailleurs faire un calcul simple. Dans une échelle de température centigrade où on fixe la température de la glace fondante à 0° et celle de l'eau bouillante à 100°, cela nous amène à une augmentation par degré centigrade de $0.00417 = 1/240$ et donc une température de pression nulle à -240°. Mais Amontons n'a pas fait figurer un pareil raisonnement quantitatif dans ses mémoires, ne serait-ce que parce que l'échelle de température centigrade n'avait pas encore été inventée ...

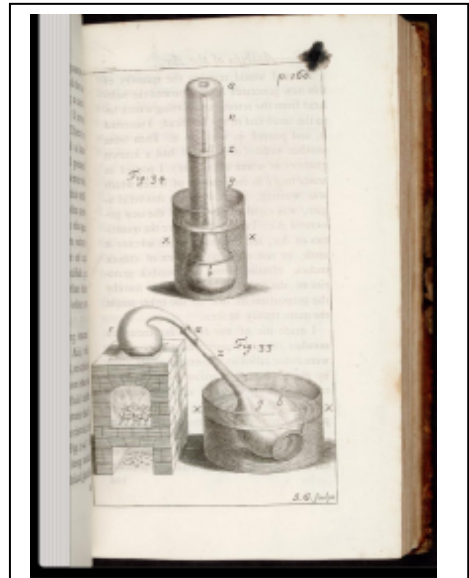
En 1777, Johann Heinrich Lambert, savant polyvalent allemand (astronome, mathématicien, philosophe, etc), a repris les expériences d'Amontons. Prenant un maximum de précautions (prise en compte des variations du diamètre des tubes, de la dilatation du mercure et du verre des tubes, etc), il recherche la limite du froid absolu en extrapolant la diminution de la pression de l'air dans le domaine des températures en dessous de celle de la glace fondante, estimant que le froid absolu correspond à la situation où les particules de l'air se touchent. En fixant la température de la glace fondante à 1000, Lambert trouve un peu empiriquement une température de 1370 pour l'eau bouillante. Cela nous donnerait une augmentation de pression de 0.370 entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante, et donc, en reprenant le même raisonnement que précédemment, une valeur de -270° si on se ramène dans une échelle centigrade ($270 = 100/0.370$) pour le zéro absolu, proche de la valeur admise aujourd'hui de - 273.15 °C.

Le travail de Lambert, mort en 1777, fut publié (en allemand) à titre posthume en 1779. Le cours de thermodynamique en ligne de Gerald Philippe 2023 (p.108-109) en rappelle les passages les plus remarquables (texte original allemand + traduction française).

6. La découverte de nouveaux gaz.

En 1719, un modeste physicien, Moitrel d'Élément, eut l'idée de faire des expériences en enfermant de l'air dans des récipients plongés dans une cuve à eau. Ainsi, un verre vide renversé dans la cuve fait obstacle à l'entrée de l'eau tant qu'on ne le penche pas, auquel cas l'eau rentre et l'air s'échappe. Ce type d'expériences permettait de visualiser les "jets d'air" à travers l'eau. Mais le monde savant de l'époque n'accorda pas de crédit au travail de Moitrel⁽¹⁸⁾.

Les idées de Moitrel semblaient tellement inutiles qu'aucun des grands physiciens de l'époque ne s'était rendu compte que son invention représentait potentiellement un bon moyen de mesurer les quantités d'air. Ce fut un Anglais, Stephen Hales, qui dès 1724 reprit et améliora son dispositif. Et c'est grâce à cet appareillage qu'il parvint à recueillir un certain nombre de gaz issus de la fermentation de végétaux, de l'action des acides sur les métaux, de la combustion de corps divers, etc. Il constata que beaucoup de ces gaz - qu'il appelait *air* - étaient inflammables. Mais pour Hales, ces fluides aériformes n'étaient que de l'air modifié. Donc l'air restait un cadre. Ses travaux furent publiés en 1727 (*Vegetable Statics*) et son ouvrage fut traduit en français par Buffon en 1735⁽¹⁹⁾.



Le dispositif de mesure de Hales
[Hales 1727 p.160 fig.33]

En 1754, Joseph Black, alors brillant étudiant en médecine à l'université d'Edimbourg, âgé de 26 ans, s'intéresse dans le cadre de sa thèse à la calcination de la magnésie blanche (carbonate de calcium). C'est une poudre blanche connue pour ses propriétés purgatives. Disposant d'un montage proche de celui de Stephen Hales et d'une balance extrêmement précise, il mena des expériences de façon très méticuleuse. Il constata que la calcination de la magnésie blanche produisait de la magnésie calcinée d'un poids inférieur tandis qu'on pouvait recueillir un produit aérien qui à son tour pouvait être recombéné avec le produit calciné pour retrouver quasiment la même quantité de la magnésie blanche initiale. Il fit des observations similaires avec la calcination de la craie produisant de la chaux vive. L'air obtenu était différent de l'air habituel bien qu'il apparaisse lui aussi sous la forme d'un fluide volatile élastique, et il l'appela air fixé (*fixed air*). Ses propriétés étaient spécifiques: un petit animal ne pouvait survivre dans une atmosphère d'air fixé. Black trouva que cet air fixé était aussi produit par la fermentation, la respiration, la combustion du charbon, etc. Black venait de découvrir le gaz carbonique⁽²⁰⁾, ainsi nommé bien plus tard. Son travail donna lieu à une dissertation publiée en 1754 *De humo acido, a cibus orto, et magnesiae alba* (Sur l'humeur acide provenant des aliments et sur la magnésie blanche).

Joseph Black, qui obtint une chaire d'anatomie à l'université d'Edimbourg en 1756 fut surtout connu pour ses travaux sur la chaleur (cf chapitre précédent) et n'eut pas le temps de poursuivre ses recherches sur les "airs", mais son élève Daniel Rutherford s'y employa activement et mit en évidence en 1772 un nouvel air contenu dans l'air habituel au sein duquel les petits animaux ne pouvaient survivre et auquel il donna le nom d'air nocif (appelé plus tard l'azote).

Mais déjà à partir de 1767, Joseph Priestley⁽²¹⁾ avait lui-même découvert un tas de nouveaux "airs". C'est ainsi qu'il obtint l'hydrogène qu'il appela l'air inflammable (1771-1772), le dioxyde d'azote, qu'il appela l'air nitreux (*nitrous air*) (1774), l'oxygène, qu'il appela l'air déphlogistiqué (*dephlogisticated air*) (1774) et qui devint rapidement l'air vital car les animaux comme l'homme pouvaient le respirer sans problème. Il redécouvrit aussi l'azote, l'air nocif de Rutherford qu'il appela l'air phlogistiqué et recueillit l'ammoniac qu'il appela l'air alcalin (*alkaline air*).

Mentionnons encore que Priestley approfondit l'étude du gaz carbonique, le fameux air fixe de Black, en constatant que les végétaux non seulement y survivent mais régénèrent l'air respirable sous l'action de la lumière. C'est en quelque sorte la découverte de la photosynthèse.

Toutes les expériences de Priestley sur les "airs" ont été publiées dans son ouvrage *Experiments and observations on different kinds of air* (1775).

A la même époque, d'autres chimistes identifient de nouveaux "airs", parfois les mêmes que Rutherford ou Priestley, à tel point qu'il est difficile d'évaluer l'antériorité des uns ou des autres dans la découverte d'un gaz. Henri Cavendish⁽²²⁾ passe lui aussi pour le découvreur de l'air inflammable (hydrogène). En 1781, il réalise la synthèse de l'eau, constatant qu'il faut deux volumes d'air inflammable pour un volume d'oxygène, l'air déphlogistiqué récemment découvert par Priestley.

En fait, les années 1770 ont vu une explosion des études sur ces fameux "airs". Une innovation s'est révélée très efficace: la modification du dispositif utilisé par Hales et Black en remplaçant la cuve à eau par la cuve à mercure.

Pourtant, la nature des réactions chimiques était très mal comprise et beaucoup de chimistes interprétaient leurs résultats en invoquant l'existence d'un fluide impondérable appelé le phlogistique supposé être responsable de la combustion, de la respiration, etc. D'où une appellation telle que "air déphlogistiqué": c'est de l'air qui a perdu une partie de son phlogistique. Priestley et de nombreux autres pensaient que les différents airs étaient en fait de l'air habituel modifié d'une façon ou d'une autre par un échange de phlogistique.

Mais le savant français Antoine-Laurent Lavoisier développa à la même époque une réflexion théorique novatrice rejetant l'intervention du soi-disant phlogistique et basée sur la conservation des masses. En 1772 et les années suivantes, Lavoisier fait des expériences qui consistent à calciner de l'étain dans un vase clos rempli d'air: il constate que le poids du solide, devenu une "chaux" selon la terminologie de l'époque, a augmenté mais que le poids total est resté le même. Donc le solide a gagné ce que l'air a perdu. Mais l'air restant n'est plus apte à se composer avec le métal pour donner la chaux. Lavoisier décrit cette célèbre expérience dans un Mémoire de 1774 *Sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés* où il conclut que l'air est un mélange de deux constituants, l'air salubre qui est sa *partie respirable* et une mofette qui est sa *partie nuisible & méphitique*. Plus tard, il les nommera respectivement oxygène et azote.

Plus tard, Lavoisier, après une campagne d'expérimentations, procéda en compagnie de Laplace le 24 juin 1783 à une expérience demeurée célèbre⁽²³⁾: un mélange d'air vital ou déphlogistiqué (oxygène) et d'air inflammable (hydrogène) se transformaient ... en eau très pure, le mélange idéal étant proche de deux volumes d'air inflammable et d'un volume d'air vital. Parmi les témoins se trouvait l'Anglais Bagden qui leur dit que Cavendish était parvenu à des résultats similaires.

Ainsi, il s'avérait que les différents airs entraient sous forme de mélange dans l'air habituel et sous forme de composés dans l'eau et dans bien d'autres corps liquides ou solides. Du reste, Lavoisier comprit que chaque corps pouvait apparaître dans l'un des états solide, liquide ou aériforme. Il fallait donc un terme générique simple pour désigner ces airs. Lavoisier, qui connaissait parfaitement l'oeuvre de Jean-Baptiste van Helmont, décida d'utiliser le mot "gaz" créé par son prédécesseur⁽²⁴⁾: *presque tous les corps de la nature sont susceptibles d'exister dans trois états différents, dans l'état de solidité, dans l'état de liquidité & dans l'état aériforme (...) Je désignerai désormais ces fluides aériformes sous le nom générique de gaz.*

Lavoisier, considéré comme le créateur de la chimie moderne, mourut brutalement en 1794⁽²⁵⁾. Ses mémoires, compte-rendus, etc furent publiés à titre posthume par sa veuve sous la forme de ses *Oeuvres*.

7. La dilatation thermique des gaz.

Dans les années 1660 et 1670, Boyle et Mariotte avaient mis en évidence la loi d'élasticité de l'air à température constante: pression x volume = constante. Autour de 1700, Amontons avait basé son thermomètre à air sur l'augmentation de la pression de l'air chauffé à volume constant. Après le renouvellement conceptuel acquis au cours des années 1770-1780 sur la pluralité des gaz et la nature de l'air, des physiciens étudient la dilatation des différents gaz sous l'effet de l'échauffement à pression constante. L'un d'entre eux, Jacques Charles, trouve vers 1787 que les gaz suivent tous la même loi de dilatation⁽²⁶⁾. Mais d'autres (Guyton et Duvernois) affirmaient au contraire que chaque gaz avait son coefficient de dilatation thermique particulier⁽²⁷⁾.

Devant ces désaccords, Laplace chargea le jeune Joseph-Louis Gay-Lussac d'approfondir cette question sous sa direction et celle de Berthollet. Les expériences de Gay-Lussac donnèrent lieu à son Mémoire de 1802 (voir Annexe 3 et Annexe 4) où il relève un phénomène que n'ont pas pris en compte ses prédécesseurs et qui a eu pour conséquence des erreurs sur leurs mesures. Il s'agit de l'humidité qui restait sur les tubes contenant le gaz étudié et qui finissait par s'évaporer, modifiant la quantité de produit gazeux dans les récipients. C'est pourquoi il prend soin d'assécher au mieux ses tubes avant d'y introduire un gaz ou une vapeur.

Les résultats sont alors, du moins pouvait-on légitimement le penser à cette époque, sans ambiguïté: tous les gaz permanents testés (air, hydrogène, oxygène, azote) mais aussi les vapeurs quivent une loi de dilatation identique, proportionnelle à celle du mercure. La valeur commune quand un gaz ou une vapeur se dilate depuis la température de la glace fondante à celle de l'eau bouillante est égale à 0.375, d'où une dilatation par degré centigrade égale à $0.00375 = 1/266.7$. L'inverse de ce coefficient changé de signe, soit -266.7, n'est autre qu'une estimation de la limite inférieure de la température en degrés centigrades: c'est ce qu'on appellera plus tard le "zéro absolu".

Quasiment en même temps que Gay-Lussac, le physicien et chimiste anglais John Dalton et l'astronome Tobie Mayer arrivent à des résultats similaires. Un autre Anglais, Humphry Davy, venait de constater que l'air avait la même dilatation thermique, que ce soit sous forme raréfiée ou comprimée, montrant ainsi que ce phénomène était indépendant de la pression⁽²⁸⁾.

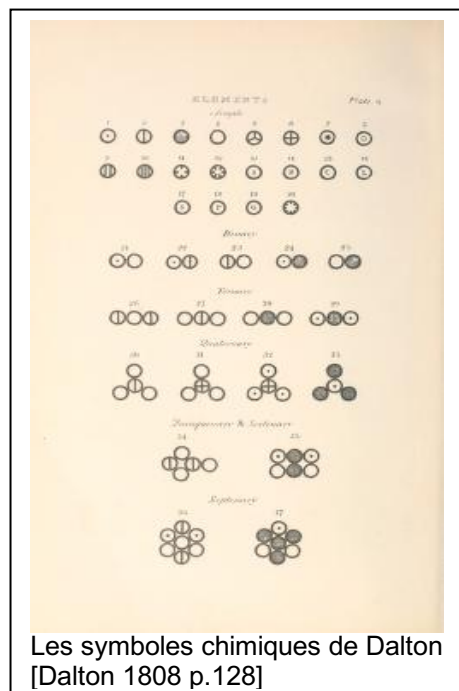
En synthèse de tous ces travaux, Gay-Lussac énonça les trois lois suivantes⁽²⁹⁾:

1. Tous les gaz se dilatent de la même façon.
2. Leur dilatation est indépendante de la pression.
3. La dilatation commune des gaz est de 0.375 entre la température de la glace fondante et celle de l'eau bouillante.

8. Les lois de composition des gaz.

Vivant au Vème siècle avant JC, le Grec Démocrite considérait que les corps étaient un assemblage de particules extrêmement petites et a inventé pour les nommer le terme *atomos* (insécable). En d'autres régions et en d'autres temps, des philosophes développèrent des idées similaires. Mais le dogme aristotélicien des quatre ou cinq éléments fondamentaux imprima la pensée scientifique durant les siècles du Moyen-Age. Mais les progrès de la connaissance en chimie au cours du XVIIème siècle ont amené Boyle, on l'a dit plus haut, à considérer que les corps étaient constitués à partir d'un nombre bien plus grand d'éléments fondamentaux à partir desquels on obtenait soit des mélanges de corps, soit des corps composés par une réaction chimique. Plus tard, vers 1738, Daniel Bernoulli proposa sans succès une théorie cinétique des gaz dont il disait qu'ils étaient constitués par un grand nombre de petites particules animées d'un mouvement incessant.

Pourtant, toutes ces vues, pour prémonitoires qu'elles soient, restaient dans le domaine de la philosophie tant qu'elles n'étaient pas corroborées par l'expérience. Mais au tout début du XIXème siècle, le chimiste John Dalton, l'un des artisans des découvertes récentes sur le comportement des gaz, développa une théorie atomistique pour expliquer les réactions chimiques. Il part du principe que les atomes d'un corps simple donné sont tous identiques et qu'un corps composé est formé d'un assemblage particulier d'atomes. Dès 1803, il élabore un symbolisme, attribuant un poids de matière à chaque élément (1 pour l'hydrogène, 5 pour l'azote, 7 pour l'oxygène, etc). Il présente ce symbolisme et des représentations de nombreux corps simples et composés dans son ouvrage de 1808 *A new system of chemical philosophy*. Dalton élabore la loi des proportions multiples: un corps composé comporte obligatoirement un nombre entier d'atomes relevant de chaque élément constitutif.



Un peu avant Dalton, Joseph Proust avait ouvert la voie à ce genre d'idées en énonçant (1801) la loi des proportions définies stipulant que dans une espèce composée les proportions massiques des constituants étaient fixes⁽³⁰⁾.

Le système mis en place par Dalton eut beaucoup de contradicteurs, mais il apparaît aujourd'hui à la base de la chimie. Les formules de Dalton pour beaucoup de corps ont été révisées à mesure que les connaissances se sont améliorées (par exemple HO au lieu de H₂O pour l'eau).

Dans le domaine particulier des gaz, Dalton s'attacha à vérifier qu'ils vérifiaient la relation pression x volume = constante pour une température donnée, loi qu'avaient établie Boyle et Mariotte pour l'air. Et il fit un constat étonnant à l'issue de nombreuses analyses: dans un mélange de gaz comme l'air, on n'observe aucune séparation par ordre de densité, alors qu'on aurait pu s'attendre à ce que le gaz le plus lourd occupe préférentiellement la partie basse des récipients. Ce fait poussa Dalton à reprendre l'hypothèse déjà formulée par Boyle que les gaz sont formés de particules très petites en perpétuel mouvement.

Un autre animateur de la science des gaz déjà cité plus haut, Gay-Lussac, avait fait les mêmes observations. Voulant en avoir le cœur net, il fit une ascension en montgolfière qui l'amena à l'altitude de 7016 m le 20 septembre 1804. L'intrépide savant français fit des analyses de l'air à différentes hauteurs et constata que l'air conservait toujours la même composition⁽³¹⁾.

Mais l'apport fondamental de Gay-Lussac fut d'avoir trouvé que les gaz, à la différence des liquides et des solides, se combinaient toujours dans des rapports entiers de volumes. Il précise ses découvertes dans son mémoire de 1809 *Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres*. Même Dalton fut en désaccord avec cette loi, ne parvenant pas à l'expliquer par sa théorie atomique.

Un nouveau progrès dans la compréhension de la nature des gaz fut le fait du physicien de Turin Amedeo Avogadro qui proposa en 1811 sa fameuse hypothèse reprise en 1814 par André-Marie Ampère: dans un volume donné, le nombre de particules d'un gaz est le même quel que soit le gaz. Le raisonnement part du fait que les gaz ont les mêmes lois de compressibilité et de dilatation. Donc le nombre de vides entre les particules est proportionnel au volume, et il en est forcément de même pour le nombre de particules. La théorie d'Avogadro, publiée en français dans le *Journal de physique, de chimie, ...*, conciliait les conclusions à la fois de Dalton et de Gay-Lussac.

C'est Avogadro et Ampère qui ont fixé le vocabulaire de base en considérant les atomes comme des molécules élémentaires et les molécules proprement dites comme des molécules intégrantes. Ils établirent que les molécules d'oxygène, d'hydrogène, d'azote comportent deux atomes.

L'hypothèse d'Avogadro mit plus de cinquante ans à être admise par le monde savant, en grande partie par la difficulté conceptuelle de distinguer atomes et molécules. C'est l'Italien Stanislao Cannizzaro qui fit reconnaître la valeur de l'hypothèse lors du Congrès de Karlsruhe en 1860.

9. Les gaz réels.

Jusqu'au début des années 1820, on pensait avoir trouvé les lois simples qui gouvernaient le comportement des gaz, reliant la pression p , la température (centigrade) t et le volume V d'une masse donnée de gaz:

- la loi de compressibilité de Boyle-Mariotte: pV = fonction de t ,
- la loi de dilatation thermique de Gay-Lussac: $V = V_0 (1 + at)$ indépendante de la pression, le coefficient a étant la constante universelle $a \sim 1/266.7$.

Un calcul simple (voir Annexe 5) montre que ces deux lois donnent la loi de compression thermique $p = p_0 (1 + at)$ où le coefficient a est le même que celui de la loi de Gay-Lussac. Du reste, deux des trois lois impliquent la troisième. La troisième loi est connue sous le nom de loi de Charles. A vrai dire, il eut été mieux d'attribuer la loi de Gay-Lussac à Charles, puisque c'est lui qui l'a énoncée en premier, et d'attribuer la loi de Charles à Amontons puisqu'il fut le premier à étudier la compression thermique de l'air à volume constant. Mais la tradition en a décidé autrement ...

Et il est un fait que les expériences multiples effectuées durant les premières décennies du XIX^{ème} siècle allèrent dans le sens de l'équivalence des deux lois de dilatation thermique (à pression constante) et de compression thermique (à volume constant) et de l'égalité des deux coefficients.

Mais un physicien suédois, Fredrik Rudberg, reprenant avec grand soin les mesures de Gay-Lussac, mit en évidence que son prédécesseur n'avait pas été assez loin dans ses efforts pour dessécher l'air. En appliquant un nouveau procédé de dessiccation de l'air, Rudberg trouva que le coefficient de dilatation avait une valeur proche de 1/274. Un peu plus tard, Regnault, avec des mesures encore plus soignées et trouva un coefficient proche de 1/273. Ce fut alors le nouveau coefficient de la 1^{ère} loi de Gay-Lussac.

Ces corrections sur le coefficient de dilatation des gaz n'apportaient aucun bouleversement théorique sur le comportement des gaz, on était juste dans une meilleure évaluation d'une constante universelle. Mais les protocoles expérimentaux devenaient de plus en plus affinés, et des physiciens mirent en évidence que des gaz ne suivaient pas tout-à-fait la loi de Boyle-Mariotte: Ainsi, en 1826, Christian Oersted et Swendsen montrèrent que l'acide sulfureux gazeux se comprime bien plus que ce qu'indiquerait la loi théorique. En 1842, Henri-Gustave Magnus, reprenant les expériences de Rudberg, parvint à la conclusion que les gaz suivaient chacun des lois particulières qui s'éloignaient des lois régulières qu'on pensait jusque-là bien établies⁽³²⁾.

Victor Regnault constitua une base expérimentale conséquente sur la dilatation et la compressibilité de nombreux gaz qu'il rassembla dans son article *Recherches sur la dilatation des gaz* paru dans les *Annales de chimie et physique* en 1842. Ses résultats montrent sans appel qu'on ne pouvait plus supposer à la fois la constance mais aussi l'identité du coefficient de la loi de Charles (pression en fonction de la température à volume constant) et de la loi de Gay-Lussac (volume en fonction de la température à pression constante). Ces coefficients étaient particuliers à chaque gaz, mais en plus pouvaient varier selon la température ou la pression.

La théorie de Gay-Lussac nécessitait donc une profonde révision. Mais il subsistait un constat remarquable: plus on dilatait un gaz et plus les lois de comportement se rapprochaient des lois régulières. Finalement, les lois de Boyle-Mariotte, Charles et Gay-Lussac conservaient leur pertinence, mais seulement en tant que lois limites pour des gaz infiniment dilatés. Regnault emploie l'expression *état gazeux parfait*⁽³³⁾ pour désigner cet état limite. L'explication atomistique réside dans le fait que dans un état très dilaté, les molécules gazeuses sont suffisamment éloignées les une des autres pour ne pas s'entrechoquer: autrement dit, les seuls chocs qu'elles subissent sont leurs rebonds sur les parois. Dans ces conditions, un gaz parfait, c'est-à-dire un gaz qui suivrait les lois de Mariotte et Gay-Lussac pour toute pression serait un gaz dont les molécules seraient infiniment petites.

La notion de gaz parfait, liée à la nature en tant que comportement limite des gaz réels, a une conséquence théorique importante. Puisque la le coefficient de dilatation d'un gaz quelconque tend vers une limite constante à basse pression identique pour tous les gaz, cette valeur limite α est une constante universelle. Sous réserve de la connaître avec précision, la loi de Gay-Lussac s'écrit

$$V = V_0 (1 + \alpha t) = V_0 \alpha T$$

avec $T = t + 1/\alpha$. T représente la température dans l'échelle dite des gaz parfaits. On l'appelle la température absolue: elle ne peut être négative. Elle vaut zéro pour une température centigrade égale à $-1/\alpha$ en °C: c'est le zéro absolu que les physiciens avaient estimé dès les années 1840 à la valeur d'environ - 273°C (valeur admise aujourd'hui: - 273.15 °C).

Résumé.

1. Pour la plupart des philosophes de l'Antiquité grecque, les corps étaient constitués à partir de quatre éléments fondamentaux: la terre, l'eau, l'air et le feu. De plus, ils pensaient que la nature ne permettait pas l'existence du vide. Ces dogmes ont perduré durant tout le Moyen-Âge.

2. A la Renaissance, la méthode scientifique est renouvelée car de plus en plus basée sur l'expérimentation. Vers 1630, Jean Rey mesure les changements de poids lors de la calcination de l'étain et en déduit l'existence de transferts de matière entre l'air et l'étain. Dans les années 1640, le chimiste Van Helmont invente le mot *gas* pour désigner des espèces de vapeurs invisibles qu'il recueille dans ses cornues. Mais, à ce stade des connaissances, l'air n'est pas considéré comme un gaz, mais comme un contenant formé d'alvéoles où s'installent les gaz.

3. Dans les années 1640 et 1650, on se rend compte qu'un liquide dans un tube fermé ne peut s'élever au-delà d'une hauteur inversement proportionnelle à sa densité. L'air est donc une matière pesante et il faut abandonner le dogme de l'horreur du vide soi-disant manifesté par la nature. Torricelli invente le premier baromètre: le "tube de Torricelli permet de mesurer la pression en hauteur de mercure.

4. Puis on découvre son élasticité de l'air: à température constante, la pression et le volume d'une masse d'air contenue dans un récipient fermé varient de façon inversement proportionnelle: c'est la fameuse loi $pV = \text{constante}$ connue chez les Anglais comme loi de Boyle (1662) et chez les Français comme loi de Mariotte (1676).

5. Entre 1699 et 1704, Amontons constate, avec son "thermomètre à air", que la pression de l'air enfermé dans un tube fermé augmente de 0.417 en passant de la température de la glace fondante à celle de l'eau bouillante. Il en déduit l'existence d'une limite inférieure du froid, qu'il appelle l'*extrême froid* qui correspondrait à la température pour laquelle la pression de l'air serait égale à zéro. Ramené dans l'échelle centigrade (non encore imaginée à l'époque d'Amontons), le calcul aurait fourni la première estimation du zéro absolu à $-100/0.417 = -240^{\circ}\text{C}$. Sa valeur aujourd'hui est fixée à -273.15°C .

6. En 1754, Black, profitant des progrès récents accomplis en matière de pesée, constate que la calcination de la magnésie blanche permet de recueillir un produit aérien dont le poids compense exactement le poids perdu par la magnésie blanche dans sa transformation en magnésie calcinée. Il nomme air fixé (*fixed air*) ce qu'on nommera ultérieurement le gaz carbonique.

Puis dans les années 1770, on assiste à la multiplication des découvertes de nouveaux fluides aériformes que les physiciens appelleront des *airs*, car on pensait qu'il s'agissait d'air transformé sous l'action d'un fluide impondérable, le phlogistique.

Mais en 1774, Lavoisier met en évidence que l'air est lui-même un mélange d'air vital ou déphlogistiqué et d'air méphitique ou phlogistiqué. Il appellera ces deux constituants oxygène et azote. Lavoisier établit qu'un même corps peut apparaître sous les formes solides, liquide et aériforme et qu'il n'y a nul besoin de l'hypothèse du phlogistique. Il propose le reprendre le mot *gaz* inventé par Van Helmont pour désigner ces fluides aériformes, englobant désormais des mélanges comme l'air ainsi que les vapeurs issues des liquides chauffés.

7. Au tout début des années 1800, les physiciens arrivent à la conclusion que les gaz se dilatent tous de la même façon sous l'effet de l'échauffement: c'est la loi de Gay-Lussac. Le coefficient de dilatation identique pour tous les gaz devient ainsi une constante universelle égale à: 0.375 entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante, ce qui en échelle centigrade conduit à une limite inférieure de froid égale à -267°C .

8. On s'aperçoit que dans les réactions chimiques, les corps se combinent sous des rapports de masse s'exprimant en nombres entiers. L'Anglais Dalton (1803) construit un système chimique en partant du principe que les atomes d'un corps simple donné sont tous identiques et que les corps composés sont construits à partir d'assemblage d'atomes (molécules) de corps simples.

Au même moment, le Français Gay-Lussac découvre que les gaz, à la différence des solides et des liquides, se combinent sous des rapports entiers de volume.

Avogadro met d'accord les conceptions de Dalton et Gay-Lussac en faisant l'hypothèse que dans un volume donné, le nombre de molécules dans un volume donné de gaz est indépendant de la nature du gaz (1811).

9. Dans les années 1840, les procédés de mesure s'étant grandement améliorés, on constate des différences dans les lois d'élasticité et de dilatation des gaz. En particulier, les coefficients de dilatation thermique sont propres à chaque gaz, et varient avec la température. Mais, si on doit abandonner l'idée que les gaz suivent les lois régulières de Mariotte et Gay-Lussac, celles-ci conservent leur validité aux basses pressions: ce sont des lois limites d'un état que Regnard appelle *état gazeux parfait* (12842).

Annexe 1. L'expérience du Puy-de Dôme.

La fameuse ascension du Puy-de-Dôme en 1648, promue par Blaise Pascal, avait pour but de démontrer la fausseté de la croyance en l'horreur du vide. Ce dogme semble en effet être contredit par l'impossibilité pour un liquide de monter au-delà d'une certaine hauteur dans un tube vertical fermé en haut, ce qui laisse donc une zone vide au-dessus. La chronologie des écrits de Pascal est difficile à établir, mais on trouve un compte-rendu détaillé de l'expérience dans un ouvrage posthume de Pascal (mort en 1662), le *Traitez de l'Equilibre des liqueurs* imprimé en 1663. Ce texte, intitulé *Récit de la Grande Expérience de l'Equilibre de Liqueurs projetée par le Sieur B. Pascal*, occupe les pages 165-194 du *Traité*.

Pascal exprime en préalable (p.165-166) ses doutes sur la maxime de l'horreur du vide, mais, comme elle est universellement acceptée, il n'y renoncera qu'en présence de preuves convaincantes de sa fausseté. C'est dans ce but qu'il a proposé une expérience démonstrative sur l'équilibre entre l'air et le vif argent (le mercure), ayant fixé son choix sur la ville de Clermont, en Auvergne.

Pascal reproduit ensuite (p.167-175) la lettre, datée du 15 novembre 1647, qu'il a envoyée à Florin Périer pour qu'il réalise lui-même cette expérience. Périer est à la fois beau-frère de Pascal, conseiller de la Cour des Aides d'Auvergne et partenaire de Pascal dans divers travaux concernant le vide. Pascal souligne le besoin d'éclaircir la question de l'horreur du vide par des preuves solides, et rappelle à son correspondant les expériences passées qu'ils ont faites en commun. Il développe alors son projet qui consiste à mesurer la hauteur du vif argent le même jour, une fois en bas, une fois à grande hauteur comme le sommet d'une montagne. Mais la mise en oeuvre pratique exigeait que la montagne soit proche d'une ville, pour limiter les difficultés d'un transport rapide, et que quelqu'un soit en mesure de mener l'expérience avec toute la rigueur nécessaire. D'où le choix de la montagne, du Puy-de-Dôme, au pied duquel se trouve Clermont-Ferrand, et l'avantage de la présence de son beau-frère.

C'est donc à Périer que Pascal demanda de réaliser l'expérience. Malgré l'impatience de Pascal, Périer ne put réaliser l'expérience que le 19 septembre 1648, qu'il relata dans une lettre à Pascal que ce dernier intégra dans son texte (p.176-188). Périer explique qu'il dut attendre la fin d'une période de neige et brouillard, rare durant la belle saison, pour que le sommet soit dégagé de neige et pouvoir faire l'expérience dans les meilleures conditions. Le jour de l'expérience, Périer était accompagné de diverses personnes de confiance: les Pères Bannier et Chastin, le chanoine Mosnier, les conseillers La Ville, etc. Une première mesure de hauteur du mercure fut effectuée dans le Parc des Minimes, quasiment le lieu le plus bas de Clermont-Ferrand: ils notent 26 pouces et 3 lignes $\frac{1}{2}$. Puis laissant sur place le Père Chastin, pour qu'il observe si des changements de hauteur du mercure devaient se produire durant la journée, Périer et ses compagnons se rendent avec un autre tuyau de mercure sur les hauteurs du Puy-de-Dôme, en un point élevé d'environ 500 toises (environ 900 m). Refaisant les mesures en divers endroits de cette même altitude, couverts ou découverts, par des temps changeants, ils trouvent alors une hauteur de mercure toujours égale à 23 pouces et 2 lignes. Au cours du chemin du retour, Périer fit refaire des mesures à une altitude intermédiaire (~ 150 toises) et trouva alors une hauteur de mercure égale à 25 pouces. De retour auprès du Père Chastin, qui affirma n'avoir constaté aucune variation de la hauteur du mercure dans le tuyau dont il avait la garde, et ce malgré un temps inconstant, le groupe refit une mesure de hauteur avec le tuyau ayant fait le voyage, et ils retrouvèrent la valeur de 26 pouces et 3 lignes $\frac{1}{2}$ du premier tuyau.

Le lendemain, une nouvelle mesure fut faite en un point de Clermont plus élevé d'environ 6 ou 7 toises que le Parc des Minimes, et on obtint une demi-ligne de moins qu'au sol. Une autre mesure fut faite au sommet de la plus haute tour de Notre-Dame de Clermont (26 ou 27 toises au-dessus du niveau du Parc des Minimes), et on trouva 26 pouces et 1 ligne.

Dans la fin du texte (p.188-194), Pascal fait part de sa satisfaction à la lecture de la réponse de Périer et rend compte de mesures qu'il fit lui-même sur des hauteurs permises par des bâtiments parisiens (la Tour de Saint-Jcques de la Boucherie) et obtint des résultats tout-à-fait conformes à ceux de son beau-frère. L'expérience du Puy-de-Dôme a permis de conclure qu'il convient d'abandonner la maxime de l'horreur du vide: c'est bien le poids de l'air qui équilibre la montée du vif argent.

Annexe 2. Les Mémoires de Guillaume Amontons.

Guillaume Amontons (1663-1705) a fourni de nombreuses contributions aux *Mémoires de l'Académie Royale des Sciences* entre 1699 et 1705, notamment sur les thermomètres et les baromètres. Les citations rapportées ici sont remises en français moderne.

Une première description de son thermomètre expérimental à air figure dans un Mémoire de 1699 (p.112-126). De l'air est renfermé dans un volume fixe en forme de boule relié à un tube contenant une colonne de mercure. La boule étant plongée dans de l'eau, les expériences consistent à faire varier la température de l'air (Amontons emploie l'expression *degré de chaleur*) en chauffant l'eau. La pression de l'air (Amontons emploie le terme *ressort*) est mesurée par la hauteur de la colonne de mercure. Dans ce Mémoire, le physicien établit deux résultats:

1. Pour un même *degré de chaleur*, la colonne de mercure prend une hauteur indépendante de la masse d'air (Amontons a fait des mesures avec trois thermomètres juxtaposés où les volumes d'air étaient dans des rapports 1, 2, 3). "*Des masses inégales d'air augmentent également la force de leur ressort par des degrés de chaleur égaux*" (p.114).

2. Durant l'ébullition de l'eau, la colonne de mercure se stabilise. "*La chaleur de l'eau bouillante a des bornes qu'elle ne passe point*" (p.114).

En d'autres termes, la hauteur de mercure est un moyen fiable de mesurer la pression, et l'eau bouillante est un point fixe de température.

Dans un autre Mémoire (1702 p.155-174), Amontons observe (p.164) que lorsque l'air va du tempéré à la chaleur de l'eau bouillante, la pression augmente de 19 pouces pour se fixer à 73 pouces. Plus loin (p.165), il note que dans l'eau contenant de la glace, la hauteur du mercure est de 21 pouces en dessous de celle correspondant à l'eau bouillante.

Dans un Mémoire de 1703 (p.50-56), Amontons est plus précis et donne la correspondance (p.52-53) eau bouillante = 73 pouces, eau qui gèle = 51.5 pouces. C'est dans ce Mémoire qu'apparaît, pour la première fois sans doute, l'idée d'une limite inférieure du froid qui correspondrait à une absence de ressort de l'air, autrement dit une pression nulle. "*L'extrême froid de ce thermomètre serait celui qui réduirait l'air à ne soutenir aucune charge par son ressort, ce qui serait un degré de froid beaucoup plus considérable que celui que nous tenons pour très froid*". Cet extrême froid préfigure ce qui deviendra plus tard le concept du zéro absolu.

Enfin, dans un autre Mémoire de la même année 1703 (p.200-212), Amontons relève diverses hauteurs de mercure correspondant à des phénomènes physiques. Outre (p.200) l'eau qui se congèle (51 pouces 6 lignes) et l'eau bouillante (73 pouces), on y relève (p.210) la fusion de l'étain (80 pouces 3 lignes) et celle du plomb (82 pouces).

Bien que l'échelle centigrade n'ait pas encore été inventée à l'époque des travaux d'Amontons, on peut ramener les mesures faites par ce physicien dans une échelle donnant 0 pour la glace fondante et 100 pour l'eau bouillante, les correspondances étant respectivement 51.5 pouces de hauteur de mercure et 73 pouces. On trouve immédiatement la formule (*h* en pouces et *t* en degrés centigrades)

$$h = 51.5 + t/100 \times 21.5 \quad \Leftrightarrow \quad t = 100 (h - 51.5) / 21.5$$

D'où la table de correspondance (où on a inclus la température qu'Amontons appelle tempéré):

limite théorique du froid	$h = 0$	$\Rightarrow$	$t = -240$
glace fondante	$h = 51.5$	$\Rightarrow$	$t = 0$
tempéré	$h = 73 - 19 = 54$	$\Rightarrow$	$t = 12$
eau bouillante	$h = 73$	$\Rightarrow$	$t = 100$

Les températures trouvées pour les fusions de l'étain ou du plomb sont éloignées de celles que nous connaissons. Mais la température du froid minimal est certainement la première estimation du zéro absolu dont on sait aujourd'hui qu'il s'établit à -273.15 °C.

Annexe 3. Le Mémoire de Gay-Lussac de 1802.

Ce Mémoire fondateur (*Sur la dilatation des gaz et des vapeurs*) est paru dans les Annales de Chimie septembre 1802 t.43 p.137-175. Joseph-Louis Gay-Lussac n'avait alors que 24 ans.

*) Article I Objet de ce Mémoire (p.137-142) L'auteur revient sur les travaux antérieurs et la nécessité de disposer d'une loi reliant le volume d'un gaz ou d'une vapeur à sa température. Il souligne qu'une difficulté essentielle qu'il faut résoudre est celle de l'humidité qui subsiste dans les tubes utilisés pour les expériences de même que la vapeur d'eau contenue dans l'air. La vaporisation ou la condensation de cette eau peut perturber grandement la valeur du volume.

*) Art. II Précis historique de ce qu'on a fait sur la dilatation des gaz (p.143-158). Amontons est le premier qui a fait des expériences pour mesurer le ressort de l'air enfermé dans une boule en fonction de la température. Par la suite, des physiciens comme Huguet obtinrent des résultats quantitatifs très différents. Puis d'autres (Stancari, de Bologne, Saussure, etc) se sont attachés à étudier l'influence de la vapeur d'eau sur l'élasticité de l'air. Enfin, Priestley (p.150-152) a étudié la dilatabilité d'autres gaz que l'air. Il n'établit que des valeurs relatives entre les gaz, obtenues à partir d'un dispositif identique pour chaque essai, mais ne peut accéder à des valeurs absolues. Puis Gay-Lussac consacre plusieurs pages (p.152-156) à l'examen du Mémoire de Guyton et Duvernois qui trouvent des dilatations très différentes d'un gaz à l'autre. Il relève des causes d'erreur, notamment liées à un assèchement insuffisant des récipients.

Gay-Lussac révèle (p.157) que *"Charles avait remarqué depuis 15 ans la même propriété dans les gaz, mais n'ayant jamais publié ses résultats, c'est par hasard que je les ai connus."* Mais Charles trouvait que les vapeurs avaient chacune leur dilatation propre. Gay-Lussac ajoute que Charles eut la complaisance de lui montrer son dispositif et qu'il y décela quelques aspects entraînant une mauvaise lecture de la pression.

*) Art. III Description des appareils (p.158-165). Il décrit son dispositif en montrant le soin qu'il prend pour assécher le tube. On trouve ses figures insérées dans les Annales entre les pages 224 et 225. (*approfondir le texte en s'aidant du résumé de Biot 1816*)

*) Art. IV Expériences et résultats (p.165-175). Mesurant la dilatation de différents gaz entre les températures de la glace fondante (référence 100) et de l'eau bouillante, il obtient des valeurs quasi-identiques (137.50 pour l'air, 137.52 pour l'hydrogène, 137.48 pour l'oxygène, 137.49 pour l'azote), soit une dilatation par degré centigrade égale à $1/267$.

Il a aussi mené des expériences avec des gaz solubles dans l'eau (gaz acide carbonique, gaz acide muriatique, gaz acide sulfureux, gaz nitreux). Avec de multiples précautions, il a trouvé les mêmes dilatations que pour l'air atmosphérique. Il trouve encore une dilatation identique avec le gaz ammoniacal contrairement à ce qu'avaient constaté Priestley et d'autres: l'écart était dû à la présence de cristaux de muriate ou de carbonate d'ammoniacal qu'il prit soin de faire disparaître.

D'où la conclusion suivante: tous les gaz ont la même dilatation pour un même degré de chaleur, et cela indépendamment de leur plus ou moins grande solubilité dans l'eau.

Soupçonnant que les vapeurs obéissent à la même loi, Gay-Lussac a étudié la dilatation de la vapeur d'éther entre 60° et 100° et a constaté qu'elle était identique à celle de l'air entre ces mêmes températures. La loi générale s'applique donc aussi aux vapeurs, pourvu qu'on se soit un peu écarté de la température d'ébullition. Des expériences sur l'air chargé de vapeur d'eau montrent que la dilatation est identique à celle de l'air sec.

*) [Jamin 1886 t.2 fasc.1 p.93-95] donne des indications claires sur le dispositif et les résultats de Gay-Lussac, avec des figures.

Annexe 4. Compléments de Biot sur la dilatation des gaz.

Dans son *Traité de physique* (1816, t.1 ch.IX p.182-190), Biot consacre un chapitre sur la dilatation des gaz où il fournit des renseignements complémentaires sur les travaux de Gay-Lussac relatifs à la dilatation des gaz. Il décrit le dispositif que Gay-Lussac a présenté dans son Mémoire de 1802 et indique les conditions indispensables à la bonne marche des expériences. Il souligne notamment la nécessité d'assécher préalablement les tubes. Mais Biot ajoute quelques informations importantes qui ne figurent pas dans le Mémoire de 1802, précisant que Gay-Lussac a bien voulu lui confier le détail de ses expériences.

En premier lieu, le tube contenant le gaz étudié est plongé dans une réserve d'eau qu'on chauffe par l'intermédiaire d'un fourneau placé sous son fond. Il en résulte des différences de température entre les couches les plus basses et celles qui sont plus élevées. C'est pourquoi le tube est positionné horizontalement pour que son environnement soit à une température homogène. Le thermomètre est lui-même placé horizontalement à la même hauteur que le tube, et indique donc la bonne température.

Puis Biot souligne la nécessité de prendre en compte la dilatation du verre dans la lecture des mesures. Voici son raisonnement (avec des modifications minimales des notations). Dans un tube gradué, la graduation correspondant à un volume V indique le volume à la température initiale, ici 0° (glace fondante). Lorsque la température est égale à t , le volume correspondant à cette même graduation a pour valeur $V(1+K)$, K désignant la dilatation entre les températures 0° et t . La bonne valeur du volume de gaz n'est donc pas V mais $V(1+K)$. Si la dilatation du gaz entre ces mêmes températures est δ , et si V_0 désigne son volume à 0° , alors son volume à la température t est égal à $V_0(1+\delta)$. D'où la relation

$$V_0(1+\delta) = V(1+K)$$

qui se réorganise ainsi

$$\delta = (V - V_0) / V_0 + K V / V_0$$

Dans le second membre de cette égalité, les grandeurs sont toutes connues: le premier terme est la dilatation cubique du gaz pour un verre qui ne se dilate pas et le second terme est la correction due à la dilatation du verre. Dans cette relation, K et δ dépendent de la température t , mais la dilatation du verre par degré de température est expérimentalement constante, d'où $K = kt$, la relation devenant

$$\delta(t) = (V - V_0) / V_0 + kt V / V_0$$

Puis Biot reprend la conclusion de Gay-Lussac à savoir que tous les gaz ont une dilatation égale à 0.375 entre 0° (glace fondante) et 100° (eau bouillante) et que pour chaque degré centésimal, la dilatation est exactement proportionnelle à celle du mercure. Autrement dit, on a

$$\delta(t) = a t \quad \text{avec } a = 0.00375$$

avec $a = 0.00375$.

Biot rappelle que les expériences ont été menées sous la pression atmosphérique. Si celle-ci, mesurée par un baromètre, était différente, il faudrait faire une correction facile utilisant la loi de Mariotte, ce qui aboutit à la conclusion que la loi est indépendante de la pression. Gay-Lussac a rassemblé tous ces résultats sous la forme de trois lois (p.188):

- *Tous les gaz permanents, exposés à des températures égales, sous la même pression, se dilatent exactement de la même quantité.*
- *L'étendue de leur dilatations communes, depuis la température de la glace fondante jusqu'à celle de 100 degrés du thermomètre centésimal, est égale à 0.375 de leur volume primitif à 0° , la pression supposée constante.*
- *Entre ces deux limites, la dilatation des gaz est exactement proportionnelle à la dilatation du mercure; d'où il résulte que, pour chaque degré du thermomètre centésimal, et sous une même pression, tous les gaz se dilatent d'une quantité égale à 0.00375 du volume qu'ils occupaient à la température de la glace fondante.*

Biot poursuit son chapitre en mentionnant divers travaux d'autres physiciens, notamment l'Anglais Dalton qui a trouvé une dilatation $\delta(100) = 0.372$ et l'astronome Tobie Mayer qui avait trouvé lui aussi la valeur $a = 0.00375$. Il revient aussi sur Charles qui avait reconnu "l'égale dilatation des gaz", mais avait destiné ses observations à ses leçons publiques, malheureusement sans avoir été publiées. que Gay-Lussac a

Enfin, Biot termine son chapitre en rappelant que Gay-Lussac a aussi vérifié que "les substances aériformes produites par la vaporisation des liquides se dilatent exactement comme les gaz" tant qu'elles s'écartent un peu du point de liquéfaction. Ainsi, la loi trouvée semble tout-à-fait générale.

Annexe 5. Le Mémoire de Gay-Lussac de 1808.

Le Mémoire *Sur la combinaison des substances gazeuses les unes avec les autres* fut lu à la Société Philomatique (Société d'Arcueil-Cachan) le 31 décembre 1808 et parut dans la livraison 1809.

*) (p.207-208) Les solides et les liquides ont des lois de compression et de dilatation particulières tandis que les gaz ont des lois régulières et identiques. La cause en est l'attraction des molécules, présentes dans les solides et les liquides, inexistante dans les gaz.

*) (p.208-210) Rappel des conceptions de Proust, de Berthollet et de Dalton. Ce dernier considère que des atomes se combinent par nombres entiers.

*) (p.210-214) L'auteur et Humboldt ont établi que l'eau résulte d'un rapport de 100 d'oxygène et de 200 d'hydrogène. Exposé de diverses expériences chimiques.

*) (p.214-217) Amédée Berthollet a montré qu'un volume d'ammoniaque résulte de la combinaison d'un volume d'azote et de trois volumes d'hydrogène. Autre exemple: 100 parties d'oxide de carbone + 50 parties d'oxygène donnent 100 parties de gaz carbonique. Davy a trouvé les proportions en poids pour divers composés. En les convertissant en volumes, on obtient des proportions proches de 50, 100, 200, etc. Reprenant ces mesures avec soin, l'auteur parvient à des résultats encore plus proches de ces nombres entiers.

*) (p.218) En conclusion, les gaz se combinent dans des rapports simples de volume. Pour les poids, les rapports pour une première combinaison sont quelconques, c'est seulement pour deux combinaisons avec les mêmes éléments que ces poids pour une combinaison sont des multiples simples de ceux pour l'autre combinaison.

*) (p.218-224) L'auteur donne des exemples où on passe des proportions volumiques aux proportions pondérales.

*) (p.224-227) Mesures de la densité de la vapeur d'eau par rapport à celle de l'air (rappel des travaux de Saussure). Rappel des mesures de Watt sur les densités de la vapeur d'eau et de l'eau liquide. Divers exemples de mesures.

*) (p.227-230) Discussion sur les rapports de volume dans les composés.

*) (p.230-233) Suivant l'idée ingénieuse de Dalton, les combinaisons mettent en jeu des nombres fixes d'atomes (*ou de molécules: les deux termes semblent interchangeables*). Des arguments plaident aussi en faveur de la conception, en apparence opposée, de Berthollet qui pense que l'action chimique s'exerce de façon continue entre les corps.

*) (p.233-234) En conclusion, les gaz (et non les solides et les liquides) se combinent dans des proportions de volume représentées par de petits nombres entiers (1, 2 ou 3).

Annexe 5. Les lois des gaz parfaits.

On considère une masse donnée d'un gaz qui, à la pression atmosphérique p_0 et à la température de 0°C occupe un volume V_0 . Ce gaz est supposé obéir aux deux lois suivantes reliant sa pression p , sa température centigrade t et son volume V :

- la loi de Boyle-Mariotte $pV = f(t)$ où f est une fonction universelle de la température;

- la loi de Gay-Lussac $V = V_0 (1 + at)$ où a est une constante universelle (Gay-Lussac la donnait égale à $1/266.7$). Cette relation est indépendante de la pression.

On a donc un premier jeu de valeurs $(p_0, 0, V_0)$ qui convient. Portons le gaz à la pression p en le maintenant à la température de 0°C : le volume devient V' . On a donc un deuxième jeu de valeurs $(p, 0, V')$. La loi de Boyle-Mariotte donne

$$(1) \quad pV' = p_0 V_0 = f(0)$$

Portons maintenant le gaz à la température t en le maintenant à la pression p . La loi de Gay-Lussac donne

$$(2) \quad V = V' (1 + at)$$

Des deux relations précédentes, on déduit la suivante

$$(3) \quad pV = p_0 V_0 (1 + at)$$

ce qui fournit la forme de la fonction $f(t)$

$$f(t) = p_0 V_0 (1 + at)$$

Reprenons maintenant le gaz dans son état $(p_0, 0, V_0)$ et donnons à son volume la valeur V tout en le maintenant à la température 0°C . La pression devient égale à p' avec (Boyle-Mariotte)

$$(4) \quad p' V = p_0 V_0$$

Si maintenant on porte le gaz à la température t tout en le maintenant au même volume V , la pression passe à la valeur p . Les relations (3) et (4) nous donnent une relation entre p' et p :

$$(5) \quad p = p' (1 + at)$$

C'est la loi dite de Charles qui stipule que la pression évolue linéairement en fonction de la température à volume constant, en quelque sorte symétrique de la loi de Gay-Lussac pour les volumes, avec le même coefficient universel.

Considérons maintenant un gaz pour lequel les lois de Charles et de Gay-Lussac s'appliquent. Partons d'une situation $(p_0, 0, V_0)$ et comprimons le gaz en restant à la température de 0°C : on obtient le jeu n°1 $(p, 0, V)$. Repartons de la situation n°1 et chauffons jusqu'à la température t à volume constant: on obtient le jeu ((p' , t , V)). Repartons à nouveau du jeu n°1 et chauffons à pression constante jusqu'à la température t : on obtient le jeu (p, t, V') . Les lois de Charles et Gay-Lussac donnent respectivement les relations suivantes

$$p' = p (1 + at) \quad V' = V (1 + at)$$

D'où on tire l'égalité $p'V = pV'$. Donc, à la température t (choisie de façon quelconque), la loi de Mariotte est vérifiée.

La conclusion est que des trois lois de Mariotte, Charles et Gay-Lussac, deux d'entre elles impliquent la troisième.

Bibliographie.

- *) **Jean Rey** *Essays sur la recherche de la cause pour laquelle l'Estain & le Plomb augmentent de poids quand on les calcine* (Guillaume Millanges, imprimeur ordinaire du Roy, 630) (Masson 1896 (réimpression de l'édition de 1630))
- *) **Jean Baptiste Van Helmont** *Ortus medicinae* (édition originale en latin 1648) (J. A. Huguetan, Lyon 1670, traduction en français).
- *) **Robert Boyle** *The sceptical Chimyst* (Londres 1661).
- *) **Robert Boyle** *New Experiments Physico-Mechanical* (Londres 1662).
- *) **Henry Power** *Experimental Philosophy* (Londres 1663).
- *) **Blaise Pascal** *Traitez de l'Equilibre des liqueurs et de la pesanteur de la masse de l'air* (Paris 1663).
- *) **Otto von Guericke** *Experimenta nova (ut vovantur) Magdeburgica de vacuospatio* (Amsterdam 1672).
- *) **Edme Mariotte** *De la Nature de l'air* (Paris 1676).
- *) **Guillaume Amontons** *Moyen de substituer commodement l'action du feu par la force des hommes et des chevaux pour mouvoir une machine* Mémoire de l'Académie Royale des Sciences 1699 (p.112-126).
- *) **Guillaume Amontons** *Discours sur quelques propriétés de l'air & le moyen d'en connoître la température dans tous les climats de la Terre* Mémoire de l'Académie Royale des Sciences 1702 (p.155-174).
- *) **Guillaume Amontons** *Le thermomètre réduit à une mesure fixe & certaine & le moyen d'y rapporter les observations faites avec les anciens thermomètres* Mémoire de l'Académie Royale des Sciences 1703 (p.50-56).
- *) **Guillaume Amontons** *Remarques sur la Table des degrés de chaleur (...)* Mémoire de l'Académie Royale des Sciences 1703 (p.200-212).
- *) **Stephen Hales** *Vegetable Staticks* (Londres 1727).
- *) **Joseph Black** *De humo acido, a cibis orto, et magnesia alba* (Edimbourg 1754).
- *) **Antoine-Laurent Lavoisier** *Sur la calcination de l'étain dans les vaisseaux fermés* Mémoire de l'Académie Royale des Sciences 1774 (p.351-368).
- *) **Joseph Priestley** *Experiments and observations on different kinds of air* (Londres 1775).
- *) **Johann Heinrich Lambert** *Pyrometrie oder vom Maasse des Feuers und der Wärme* (Berlin 1779).
- *) **Antoine-Laurent Lavoisier** *Traité élémentaire de Chimie* (Paris 1789).
- *) **Louis-Joseph Gay-Lussac** *Sur la dilatation des gaz et des vapeurs* Annales de Chimie t.43 septembre 1802 (p.137-175).
- *) **John Dalton** *A new system of chemical philosophy* Annales de Chimie t.(Manchester 1808).
- *) **Louis-Joseph Gay-Lussac** *Sur la combinaison des substances gazeuses, les unes avec les autres* Société d'Arcueil-Cachan 1809 (p.207-234, lu le 31 décembre 1808).
- *) **Amedeo Avogadro** *Une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps, et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons* Journal de physique, de chimie et d'histoire naturelle (vol. 73, juillet 1811 p.58-76).
- *) **Jean-Baptiste Biot** *Traité de physique expérimentale et mathématique* (Paris 1816).
- *) **Humphry Davy** *On the changes of volume produced in gases in different states of density by heat* Philosophical transactions of the Royal Society 1823 t.2 (p.204-205).
- (*) **Victor Regnault** *Recherches sur la dilatation des gaz* (deux parties) Annales de Chimie et de Physique t.iv [p.5-63], t.v [p.52-83] (1842).
- *) **Charles Combes** *Théorie mécanique de la chaleur.* (Paris 1863).
- *) **(Antoine-Laurent Lavoisier)** *Oeuvres de Lavoisier* (1862-1868).
- *) **Ferdinand Hoefer** *Histoire de la physique et de la chimie* (1872).
- *) **Jules Jamin** *Cours de physique de l'Ecole Polytechnique. Tome 2* (Gauthiers-Villars 1886).
- *) **Robert Massain** *Chimie et chimistes* (Magnard, Paris 1961).
- *) **Charles Webster** *Discovery of Boyle's Law, and the Concept of Elasticity of Air in the Seventeenth Century* (Magnard, Paris 1961).
- *) **Gerald Philippe** *Cours de Thermodynamique* (2023). gerald.philippe.free.fr.

Notes.

- (1). Hoefer 1872 (p.15-16).
- (2). Rey 1630 Essay XVI (éd. 1630 p.95-99)(réimp. 1892 p.96-100). Voir aussi Massain 1961 p.79-82.
- (3). *Oeuvres de Lavoisier* (publiées à titre posthume en 1862, Paris, imprimerie impériale) t.2 p.100. Selon l'éditeur, l'analyse du travail de Jean Rey par Lavoisier date sans de 1792.
- (4). Hoefer 1872 p.404-411. Massain 1961 p.74-79.
- (5). Massain 1961 p.84.
- (6). *ibid.* p.85.
- (7). *ibid.* p.86.
- (8). Hoefer 1872 p.17.
- (9). *ibid.* p.17-18.
- (10). On trouvera dans Hoefer 1872 p.22-30 une revue des principaux baromètres développés aux XVII^{ème} et XVIII^{ème} siècles.
- (11). *ibid.* p.30-36.
- (12). *ibid.* p.37-42. L'expérience des hémisphères de Magdebourg fut décrite dans un ouvrage imprimé en 1657 sous forme d'une insertion de Caspar Schott intitulée *Novum Experimentum Magdeburgicum*.
- (13). La relation des expériences sur l'élasticité de l'air se trouve dans la première partie du Book II de Power 1663.
- (14). L'historien des sciences Charles Webster a fait une très approfondie sur les rapports entre les différents physiciens des années 1650 et 1660, anglais ou non, qui ont étudié l'élasticité de l'air. Il en ressort l'incontestable antériorité des travaux de Power et Towneley concernant l'établissement de la loi $pV = \text{constante}$.
- (15). Le traité sur la *Nature de l'Air* se trouve dans les *Oeuvres* de Mariotte publié en 1717, tome 1 p.149-182.
- (16). Hoefer 1872 p.45-46.
- (17). Mariotte *Oeuvres* (éd. 1717) *Nature de l'Air* p.151: l'air ressemble à une "*superposition d'éponges qu'on aurait entassées les unes sur les autres*".
ibid. p.173 "*On peut concevoir que l'air est quelque chose de semblable à du cotton qui étant pressé occupe un très petit espace & qui peut prendre un beaucoup plus grand.*"
Hoefer 1872 p.42 Boyle considérait l'air comme une éponge qui pouvait se réduire sous l'effet d'une compression à un très petit volume.
- (18). Hoefer 1872 p.455-457. Moitrel d'Élément fit imprimer en 1719 ses expériences dans une brochure devenue introuvable et réimprimée en 177 par Godet dans son *Traité de Jean Rey*.
- (19). Hoefer 1872 p.457-460.
- (20). Hoefer 1872 p.460-464. Massain 1961 p.113-114.
- (21). Hoefer 1872 p.491-497. Massain 1961 p.110-112.
- (22). Massain 1961 p.107-109.
- (23). Mémoire de 1783 publié dans *Oeuvres de Lavoisier* t.2 p.334-359.
- (24). Lavoisier 1789 p.17.
- (25). Elu député (suppléant) en 1789, Lavoisier fut accusé dans le procès controversé pour corruption à l'encontre des anciens fermiers généraux dont il faisait partie. Vingt-huit d'entre eux dont Lavoisier furent condamnés et guillotins le 18 mai 1794.
- (26). Charles n'a pas publié ses observations, les réservant à des leçons publiques. Mais Gay-Lussac mentionne dans son mémoire de 1802 (p.157) le travail précurseur de Charles le datant d'une quinzaine d'années plus tôt et ajoutant que ce physicien lui avait montré son dispositif expérimental. (Voir aussi Biot 1816 p.189).
- (27). Guyton de Morveau *Essai sur la dilatabilité de l'Air & des Gaz par la chaleur (...)* Annales de Chimie 1789 t.1 p.263-299). (avec la collaboration de Prieur du Vernois).
- (28). Les expériences de Davy, bien que légèrement antérieures à celles de Gay-Lussac, étaient ne furent publiées qu'en 1823
- (29) On trouve l'énoncé des trois lois dans Biot 1816 t.1 ch.IX p.188 (voir Annexe 4).
- (30). Massain 1961 p.143.
- (31). Il fallut attendre 1862 pour que le record d'altitude de Gay-Lussac soit dépassé par les aéronautes James Glaisher et Henry Cloxwell.
- (32). Hoefer 1872 p.47-48.
- (33). On L'expression *état gazeux parfait* apparaît dans Regnault 1842 p.83. On trouve des résumés détaillés des expériences de Regnault sur la dilatation des gaz dans Combes 1863 p.37-42 et Jamin 1886 t.2 fasc.1 p.100-118.