

f2.1. Théorie et principe de Carnot.

Sommaire.

1. Présentation et contexte du travail théorique de Carnot.
 2. Les principes d'une machine à vapeur.
 3. La limitation naturelle de la puissance motrice des machines à feu.
 4. Notions d'état, de transformation et de cycle.
 5. Sources thermiques.
 6. Conditions de réversibilité.
 7. Le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel.
 8. Le théorème de Carnot et ses implications théoriques.
- Résumé.
Annexe 1. Les *Réflexions* de Carnot.

1. Présentation et contexte du travail théorique de Carnot.

En 1824 paraît un opuscule intitulé *Réflexions sur la puissance motrice du feu* consacré à l'étude du rendement des machines à vapeur. Son auteur est un ingénieur polytechnicien de 27 ans, Sadi Carnot⁽¹⁾, qui soutient l'idée qu'il existe une limite supérieure théorique au rendement d'une machine à vapeur, et plus généralement d'une machine thermique aussi améliorée soit-elle. Cette limite ne dépend que de la "chute thermique" imposée au fonctionnement de la machine, c'est-à-dire de la différence entre la température de la source chaude (par exemple la chaudière à charbon) et de la source froide (par exemple le condenseur). Plus précisément, le développement de Carnot implique l'existence d'une fonction universelle des deux températures chaude et froide. Carnot parvient à cette conclusion par un raisonnement par l'absurde: si cette limite n'existait pas, on pourrait trouver, par un couplage adéquat avec une machine fonctionnant en sens inverse, une situation où on obtiendrait du travail sans apport de chaleur. Ce serait donc un mouvement perpétuel, rejeté par la science depuis des décennies.

L'ouvrage de Carnot n'eut pas un grand retentissement immédiat. L'auteur, peu soucieux semble-t-il des honneurs, n'en fit pas la promotion auprès des sociétés savantes. De santé fragile, Sadi Carnot mourut du choléra en 1832, âgé de 36 ans. Deux ans plus tard, un autre polytechnicien, Emile Clapeyron, reprit le travail de son prédécesseur, le sortit de l'oubli en rendant sa lecture plus accessible que le texte de Carnot qui, bien que clair, n'utilisait pas le langage mathématique. Par son *Mémoire* de 1834, Clapeyron rendit à Carnot la place qu'il méritait comme fondateur de la science qu'on appellera plus tard la Thermodynamique.

Les *Réflexions* de Carnot sont avant tout une contribution purement théorique à la compréhension d'une machine thermique, c'est-à-dire un système produisant du travail à partir d'une source chaude apportant de la chaleur et d'une source froide évacuant la chaleur. La machine thermique est en quelque sorte une généralisation de la machine à vapeur devenue en ce début du XIX^{ème} siècle un outil essentiel de la vie économique, et aussi de rivalité entre la France et l'Angleterre, cette dernière disposant d'une avance technologique considérable. Avant de détailler la théorie de Carnot, un bref aperçu du fonctionnement des machines à vapeur n'est pas inutile.

2. Les principes d'une machine à vapeur.

Durant le Moyen-Age et même dès l'Antiquité, des dispositifs ingénieux furent inventés, tirant parti de la force élastique de l'air chauffé ou de la vapeur d'eau. A la fin du XVII^{ème} siècle, une innovation donna naissance aux premières machines à vapeur: on eut l'idée de refroidir la vapeur dans son mouvement d'expansion de façon à provoquer sa condensation, et donc une baisse considérable de pression. Le vide relatif ainsi créé pouvait alors aspirer l'eau d'un réservoir.

La machine inventée par Thomas Savery en 1698⁽²⁾ pour enlever l'eau accumulée au fond des mines fonctionnait sur ce principe. Il s'agissait d'une pompe connectée par un robinet à une chaudière, par un autre robinet à un tuyau plongeant dans l'eau à évacuer, et par un troisième robinet à l'extérieur.

1. Au début d'un cycle, la pompe contient de l'eau et les robinets sont fermés. On chauffe la chaudière.
2. On ouvre les robinets venant de la chaudière et allant vers l'extérieur. La vapeur sous pression s'engouffre dans la pompe chassant l'eau (liquide) vers l'extérieur.

3. Une fois l'eau liquide chassée, on ferme les deux robinets et on refroidit la vapeur par des petits jets d'eau. La vapeur se condense, ce qui provoque un vide dans la pompe.

4. On ouvre le robinet du réservoir (le fond de la mine) et de l'eau est aspirée dans la pompe. Et un nouveau cycle peut recommencer.

Un peu plus tard (1712), Thomas Newcomen⁽³⁾ perfectionna la machine de Savery en remplaçant le corps par un cylindre vertical à l'intérieur duquel coulisse un piston. Au départ d'un cycle, le piston est en bas. La chaudière envoie de la vapeur sous pression sous la face inférieure du piston, provoquant sa montée. Lorsque le piston est en haut, on ferme l'arrivée de la vapeur qui remplit alors le cylindre. Des jets d'eau provoquent la condensation de la vapeur, d'où un vide qui permet l'abaissement du piston soumis sur sa face supérieure à la pression atmosphérique. Le va-et-vient du piston est relié par un jeu de poulies qui permet de tirer vers le haut un récipient rempli d'eau à évacuer de la mine.

A partir de 1769, James Watt, élève et ami de Joseph Black à l'université de Glasgow, révolutionna la technologie des machines à vapeur⁽⁴⁾. Il avait noté que la vapeur perdait de son élasticité dans le corps de pompe du fait de la déperdition de sa chaleur, ce qui entraînait une perte notable de performance. Les pertes caloriques avaient pour origine essentielle le refroidissement du corps de pompe nécessaire à la condensation de la vapeur. D'où la trouvaille, dûment brevetée, de Watt, consistant à introduire la vapeur dans une chambre dédiée à la condensation, appelée fort logiquement le condenseur. Ainsi, le corps de pompe reste chaud tandis que le condenseur reste froid: l'ouverture d'un simple robinet entre les deux assure une aspiration rapide de la vapeur dans le condenseur avec un transfert calorifique minime. Watt réduisit encore un peu plus les pertes de chaleur à travers les parois vers l'extérieur en enveloppant le cylindre dans un second cylindre plus grand.

Mécanicien de génie, Watt multiplia les innovations, permettant notamment le travail utile du piston dans les deux sens de son va-et-vient. L'usage de la machine à vapeur pouvait désormais s'étendre à tous les secteurs de l'activité industrielle.

3. La limitation naturelle de la puissance motrice des machines à feu.

En préambule de son ouvrage, Carnot faisait remarquer que malgré les services rendus par les *machines à feu*, "*leur théorie est fort peu avancée, et les essais d'améliorations tentés sur elles sont encore dirigés presque au hasard*" (p.6). La question était de savoir si la puissance motrice fournie par la chaleur avait une limite naturelle qu'aucune amélioration ne permettrait de dépasser ou si au contraire cette puissance pouvait être indéfiniment augmentée selon les perfectionnements apportés. Dans son *Traité* de 1816 Jean-Baptiste Biot posait le problème du rendement sous la forme de la recherche d'une température optimale de la vapeur⁽⁵⁾: plus la vapeur est chaude, plus elle a de la force élastique, mais aussi plus il faut consommer du charbon. Et depuis les travaux de Watt, on avait compris qu'il fallait éviter que la vapeur ne dissipe sa chaleur à travers les parois si on voulait profiter au maximum de sa force élastique.

Carnot pensait que les principes de la production d'effets mécaniques par la chaleur devaient être étudiés en toute généralité, indépendamment de l'agent caloporteur. C'est pourquoi il utilise l'expression *machine à feu*, plus générale que la machine à vapeur (p.8 n.1). Une telle machine, dit-il, ne produit de la *puissance motrice* (nous dirions aujourd'hui du travail) que parce que de la chaleur est transportée par l'agent (vapeur d'eau ou autre) d'une source chaude vers une source froide. Notons ici que Carnot partageait la conception consensuelle du moment selon laquelle la *chaleur* ou le *calorique* (Carnot emploie indistinctement les deux termes) est un fluide transporté par l'agent caloporteur. Mais en fait ce point rejeté plus tard par la théorie thermodynamique reste très secondaire dans l'exposé de Carnot car l'essentiel est l'existence d'une chute thermique entre une source chaude et une source froide.

Le point central du raisonnement de Carnot est une machine idéale comprenant une source chaude, un cylindre contenant l'agent et muni d'un piston et une source froide. La machine fonctionne selon un cycle en quatre étapes que l'auteur appelle *cercle d'opérations* et qu'on nommera plus tard cycle de Carnot:

Etape 1: le cylindre contenant l'agent comprimé est en contact avec la source chaude qui fournit de la chaleur et provoque sa dilatation.

Etape 2: le cylindre est coupé de la source chaude et continue de se dilater, ce qui abaisse la température jusqu'à celle de la source froide.

Etape 3: le cylindre est mis en contact avec la source froide et est comprimé: il perd sa chaleur en la cédant à la source froide.

Etape 4: le cylindre est coupé de la source froide et la compression continue, ce qui élève la température jusqu'à celle de la source chaude.

La particularité de ce cycle idéal est qu'il n'y a aucune déperdition de chaleur par des transferts thermiques vers l'extérieur. Il en résulte que ce cycle est parfaitement réversible: il suffit d'imaginer que l'étape 2 se prolonge jusqu'à une température très légèrement inférieure à celle de la source froide, et c'est celle-ci qui fournirait de la chaleur à l'agent. Par une opération similaire, c'est l'agent qui fournirait de la chaleur à la source chaude. Bien entendu, en fonctionnement inverse, le dispositif cesserait d'être moteur car il récupérerait exactement le travail qu'il est censé fournir en fonctionnement direct.

Il en résulte une démonstration capitale. Considérons deux machines qui produisent respectivement pour un cycle un travail W_1 et un travail W_2 lorsqu'elles fonctionnent entre les deux mêmes températures chaude et froide. On ajuste leur fonctionnement de façon à ce qu'elles reçoivent de la source chaude la même quantité Q de chaleur. La première machine est quelconque, la seconde est idéale, donc réversible. On couple les deux machines, la première fonctionnant en cycle direct, la seconde en cycle inverse, ce qui est possible puisqu'elle est réversible. Au cours d'un cycle du fonctionnement couplé, la première machine fournit le travail W_1 et reçoit de la source chaude la chaleur Q tandis que la machine réversible consomme un travail W_2 et fournit à la source chaude la chaleur Q . En bilan, un cycle de la machine couplée produit un travail $W_1 - W_2$ tandis que l'échange de chaleur avec la source chaude est globalement nul. On a donc obtenu un fonctionnement sans consommation de charbon ou autre pour alimenter le foyer. Or, un tel fonctionnement ne saurait être moteur, car nous serions, nous dit Carnot, dans une situation où nous produirions du travail sans consommer quoi que ce soit dans l'environnement, ce qui violerait le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel. Il faut donc conclure que le bilan de travail $W_1 - W_2$ n'est pas positif et qu'on a donc $W_1 \leq W_2$. On arrive donc à la conclusion suivante: une machine thermique fonctionnant entre deux températures données ne peut fournir un travail supérieur à celui que fournirait une machine réversible fonctionnant entre les eux-mêmes températures.

Supposons maintenant que la première machine soit elle aussi réversible. On peut les coupler dans un sens ou dans l'autre. On a donc obligatoirement $W_1 = W_2$. Carnot a donc démontré que le travail fourni par les machines thermiques a une limite supérieure naturelle atteinte par les machines réversibles. Une telle limite est donc une fonction universelle des deux températures chaude et froide

$$W_{\max} = F(t_{\text{chaud}}, t_{\text{froid}})$$

Un lecteur moderne pourrait trouver que les raisonnements de Carnot souffrent d'une faiblesse mathématique. Mais Carnot baignait dans une culture scientifique où le langage différentiel balbutiait. Pourtant, et sans doute à cause de cela, une lecture critique ne manquera pas de relever dans l'ouvrage de Carnot la naissance de concepts basiques de la science qu'on appellera plus tard la Thermodynamique. Nous allons faire l'effort dans les prochains paragraphes de formaliser ces concepts, et en quelque sorte, de "mathématiser" les propos de Carnot.

4. Notions d'état, de transformation et de cycle.

Carnot donne une description schématique d'une machine à feu sous la forme d'un ensemble de paramètres dont un jeu de valeurs représente un état. On notera que le système qu'analyse Carnot n'est pas toute la machine à feu mais seulement l'agent transporteur de la chaleur contenu dans le cylindre au volume variable avec la position du piston. Le foyer et le réfrigérant sont des sources thermiques en contact ou non avec l'agent selon la phase du fonctionnement. Il en est de même pour la paroi du cylindre qui engendre ou non un transfert néfaste de chaleur vers l'extérieur. Quand au piston, il assure un échange mécanique avec l'extérieur, mais aussi, s'il y a des frottements, une perte de travail utile et une dissipation de chaleur.

Carnot retient un paramétrage réductif qui est le jeu {volume, pression}, sachant que la température est une fonction de ces deux grandeurs. C'est un paramétrage réaliste lorsque la machine fonctionne le plus régulièrement possible en limitant les accoups et les gradients thermiques, comme dans le cas du cycle d'opérations décrit par Carnot. Mais lorsque le fonctionnement est cahotique, on comprend qu'il faudrait beaucoup plus de paramètres pour obtenir une description des états transitoires de la machine, notamment s'il y a des différences de pression et de température au sein de l'agent.

Le paramétrage de Carnot conduit donc à un espace d'état susceptible d'une représentation géométrique dans un diagramme {volume, pression}: un cycle est représenté par une courbe fermée, comme la courbe *AMBNA* sur la figure ci-contre (issue du *Cours de Physique de l'Ecole Polytechnique* de Jamin (1886)). Ce mode de représentation présente l'avantage de visualiser facilement le travail accompli par la pression de l'agent sur le milieu extérieur puisqu'il est égal à l'intégrale $\oint p \, dv$ sur la totalité de la courbe fermée. C'est l'expression mathématique de la surface limitée par cette courbe.

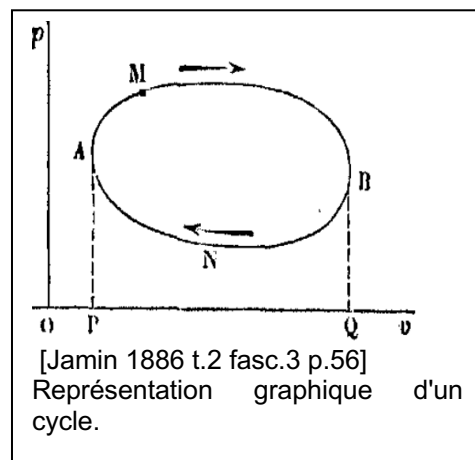
En toute rigueur, il faudrait prendre la pression externe qui s'exerce sur le piston et contre laquelle la pression interne agit. En fait, si la pression externe est assez différente de la pression interne moyenne, celle-ci s'adapte à la pression externe au prix de déséquilibres au sein de l'agent. La représentation graphique est pertinente lorsque le cycle se déroule dans des conditions où la pression est à peu près la même partout au sein de l'agent, et égale à la pression extérieure.

Prenons alors le point *A* de la courbe (à gauche) où le volume est minimum et le point *B* (à droite) où il est maximum. La courbe se partage en deux tronçons, l'un entièrement supérieur à l'autre. Le tronçon supérieur est parcouru dans le sens des volumes croissants, donc correspondant à un travail fourni par le système tandis que le tronçon inférieur est parcouru dans le sens des volumes décroissants, correspondant à un travail reçu par le système. Le bilan montre ainsi un travail moteur.

On peut imaginer un cycle qui correspondrait à la même courbe, mais parcouru dans le sens opposé, en inversant les phases de dilatation et de compression. Un tel cycle n'est pas moteur puisque le bilan de travail montre que globalement, c'est l'extérieur qui fournit du travail au système. Par contre, les échanges de chaleur entre l'agent et les sources dans le cas du fonctionnement inverse ne sauraient être les opposés de ceux du fonctionnement direct, sauf, nous le verrons plus loin, dans le cas où le fonctionnement est réversible.

Cette réflexion nous amène au concept d'état d'équilibre. Supposons qu'on isole le système en le coupant de toute influence thermique ou mécanique extérieure. Le système va subir des transformations sous l'action de phénomènes de relaxation liés à des déséquilibres internes. Un état d'équilibre est obtenu lorsque le système isolé ne se transforme plus. Or, la description d'un état d'équilibre est assurée par un très petit nombre de paramètres: dans notre cas, la pression et le volume (ou la température) suffisent.

Carnot a posé quelques définitions générales qui sont à la base du langage thermodynamique. Il a développé le concept de transformation comme étant un trajet dans l'espace des états (d'équilibre ou non), et de là, le concept de cycle qui est un trajet fermé, c'est-à-dire une transformation qui part d'un certain état et qui revient à cet état initial. Retenons qu'un cycle est réalisable dans des circonstances relativement faciles à obtenir. Il s'agit du cas où l'état initial (et final) est un état d'équilibre.

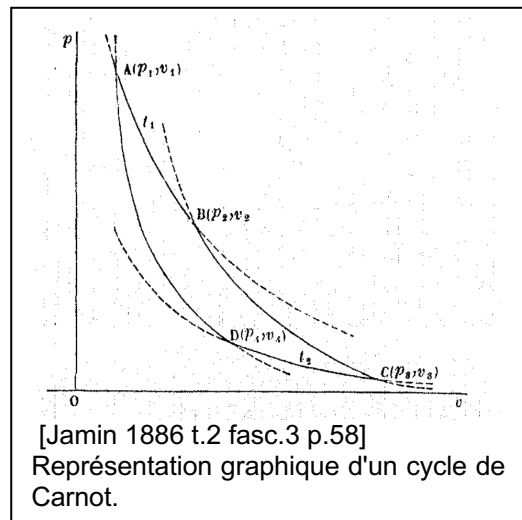


5. Sources thermiques.

A l'époque où Carnot rédige ses *Réflexions*, il était bien établi que deux corps portés à des températures différentes et mis en contact vont tendre vers l'équilibre thermique, ce qui signifie que de la chaleur est cédée par le corps le plus chaud au corps le plus froid. La température d'équilibre est fonction des capacités calorifiques respectives des deux corps.

Considérons alors le cas où l'un des deux corps est le système étudié dont la description est assurée par des paramètres adéquats, l'autre corps étant caractérisé par une température constante et une capacité calorifique infinie: c'est ce qu'on appelle une source thermique. Si on met le système en contact avec la source thermique, le système va évoluer pour tendre vers la température de la source: une telle évolution est dite monotherme. Si le système est en contact thermique avec deux sources thermiques maintenues chacune à une température différente, la transformation est dite ditherme. Plus généralement, on parlera de transformation polytherme, ou n-therme si le système est en contact avec n sources thermiques, toutes à des températures différentes. Lorsque le système n'est en contact avec aucune source thermique, on a une transformation atherme: plus tard, on dira qu'il s'agit d'une transformation adiabatique: les seules actions auxquelles est soumis le système sont mécaniques.

Que peut-on dire alors d'un cycle où l'échange de chaleur avec une source thermique est globalement nul ? C'est bien ce qui se passe dans le cas du système servant à la démonstration de Carnot résultant du couplage d'une machine quelconque avec une machine idéale fonctionnant en régime inverse: le système emprunte de la chaleur à la source chaude au cours d'une partie du cycle puis la lui restitue intégralement au cours d'une autre partie. Carnot nous fait remarquer qu'un tel cycle fonctionne en quelque sorte en parfaite autonomie thermique: il n'y a plus besoin de consommer du charbon pour entretenir le foyer. Il s'agit donc ici d'un cycle monotherme, et même atherme dans l'esprit de Carnot qui pensait que la chaleur était un fluide conservatif qui passait du foyer au réfrigérant et vice-versa.



6. Conditions de réversibilité.

L'idée la plus féconde de Carnot est celle des transformations réversibles. Lorsqu'un corps subit une transformation sous des actions thermiques et mécaniques, son état décrit une courbe dans son espace d'états. On peut concevoir une transformation qui ferait décrire à l'état du corps la même courbe mais en sens inverse. La question qui se pose est la suivante: une telle transformation inverse est-elle réalisable ? Il faudrait que cette transformation inverse soit obtenue par des actions thermiques et mécaniques opposées à celles ayant agi sur le système pour la transformation directe. Or, si la température du système est différente de celle de la source thermique, le transfert de chaleur ne peut s'accomplir que dans un seul sens, et ne peut donc être inversé. On peut faire un raisonnement analogue avec l'action mécanique d'un piston: si la force de pression interne à l'agent d'une machine à feu est supérieure à la force de résistance du piston, il y aura dilatation et donc production de travail moteur, alors que ce sera le contraire lors d'une compression. Il ne peut donc pas y avoir inversion du sens de l'action mécanique tant que les deux forces seront différentes.

Mais, suivant Carnot, on peut imaginer une situation où le corps et la source thermique sont quasiment à la même température: si le corps a une température légèrement supérieure à celle de la source thermique, il va céder une certaine quantité de chaleur, pas forcément petite si on attend suffisamment longtemps. Si, au prix d'une dilatation très faible, on amène l'écart de température dans l'autre sens, c'est la source qui va céder de la chaleur au corps, réalisant ainsi une transformation quasi inverse. En faisant tendre l'écart de température vers un infiniment petit, on se rapprochera autant qu'on veut de la transformation inverse avec une quantité de chaleur identique transférée dans un sens ou dans l'autre. Il y a bien entendu un prix à payer pour obtenir une telle situation, c'est d'attendre un temps infiniment long pour qu'il y ait une homogénéité thermique absolue au sein du corps.

Carnot imagine (p.27) une suite de transformations infiniment petites où le système est continuellement en équilibre thermique avec la température extérieure, ce qui fait qu'on peut inverser le processus. Ce sont d'après lui les conditions idéales pour obtenir le meilleur rendement de la machine. Mais pour cela, il faut une transformation infiniment lente.

Chacune des deux transformations qui forment un couple réversible peut être approchée d'autant plus qu'on veut par une transformation réelle irréversible. Les transformations réelles proches de la réversibilité sont celles qu'on effectue de façon très lente de telle sorte que l'état interne reste le plus uniforme possible.

On notera que Carnot est plus explicite dans sa description de la réversibilité thermique. Mais la réversibilité mécanique est obtenue en supprimant au maximum les frottements.

7. Le principe de l'impossibilité du mouvement perpétuel.

Galilée fut le premier à affirmer l'impossibilité d'un mouvement perpétuel⁽⁶⁾. Il vérifia sur une machine simple telle qu'un treuil, que le travail de la force pour actionner la manivelle, était toujours un peu supérieur au travail utile (typiquement le travail fourni contre la pesanteur): il voyait la différence comme étant celle des forces internes de frottement, présentes dans tout mécanisme. De fait, on pouvait conclure à l'impossibilité de créer plus de travail que celui qu'on fournit. La conséquence en est, bien sûr, qu'il est impossible d'avoir un mouvement perpétuel avec une machine, mouvement perpétuel qui serait entretenu par le travail supplémentaire créé dont on vient de voir qu'il n'existe pas.

Dès 1775, l'Académie des Sciences française refuse d'examiner les projets de mouvement perpétuel⁽⁷⁾. Cette décision revenait à admettre l'impossibilité du mouvement perpétuel. Pourtant, le consensus fut long à s'établir sur cette question. En 1800, Volta inventait la pile électrique et beaucoup la considéraient comme une source inépuisable d'énergie, jusqu'à ce qu'on se rende compte que la détérioration de l'électrode, jugée dans un premier temps comme accidentelle, représentait précisément ce qu'on empruntait à la nature pour entretenir la production d'énergie électrique⁽⁸⁾. Carnot lui-même soulignait les détériorations auxquelles était soumise la pile au bout d'un certain temps de fonctionnement (p.21 n.1).

Revenons alors au raisonnement de Carnot. Il forme un cycle par couplage d'un cercle d'opérations, qui est un cycle réversible, avec un autre cycle d'opérations fonctionnant en inverse. Les deux cycles sont réglés pour que les quantités de chaleur échangées avec la source chaude se compensent exactement. Ce cycle couplé n'est donc pas un cycle ditherme puisque la source chaude se trouve écartée du circuit. Si on admet avec Carnot que la chaleur est un fluide conservatif, la source froide se trouve elle aussi écartée, le cycle étant alors atherme. Cette hypothèse s'est par la suite avérée fautive. Mais nous pouvons dans tous les cas énoncer le principe invoqué sous la forme suivante

Un système atherme ou monotherme ne peut pas être moteur

Pour être moteur, il faut que le système échange globalement de la chaleur avec au moins deux sources de chaleur à des températures différentes.

8. Le théorème de Carnot et ses implications théoriques.

La théorie de Carnot aboutit donc à l'idée qu'une fonction universelle régit les rapports entre la chaleur et la puissance motrice, qu'on appellera ultérieurement le travail. Ce résultat est appelé souvent le principe de Carnot mais qu'il vaudrait mieux l'appeler le théorème de Carnot puis qu'il résulte d'une démonstration fondée sur l'impossibilité d'obtenir du travail en n'empruntant rien à l'extérieur. La fonction universelle représente le travail maximum qu'on peut tirer d'une machine à feu consommant une quantité de chaleur donnée fonctionnant entre deux températures données. Aurement dit

$$W_{\max} = F(Q, T_{\text{chaud}}, T_{\text{froid}})$$

Il semble tellement évident à Carnot que cette fonction universelle est linéaire en Q qu'il ne tente pas de le démontrer, ce qui est facile: il suffit d'imaginer un nombre quelconque n de machines réversibles identiques fonctionnant entre les deux mêmes températures. D'où une meilleure formulation

$$W_{\max}/Q = F(T_{\text{chaud}}, T_{\text{froid}})$$

En 1834, Emile Clapeyron, polytechnicien comme Carnot et de trois ans son cadet, publia un Mémoire dans lequel il reprit le travail de son prédécesseur en l'explicitant sous la forme de développements analytiques clairs. Il retrouve un résultat de Carnot concernant les gaz: la chaleur massique d'un gaz à pression constante surmonte celle à volume constant d'une quantité indépendante de la nature du gaz. Cette démonstration repose sur l'hypothèse que les gaz suivent rigoureusement les lois de Mariotte et de Gay-Lussac qui caractériseront ultérieurement les gaz parfaits et non plus les gaz réels. Mais surtout, Carnot comme Clapeyron considèrent la chaleur comme un fluide indestructible qui "descend" à travers l'agent depuis la température chaude vers la température froide tout comme l'eau qui chute depuis le haut vers le bas. Cette méconnaissance de la nature profonde de la chaleur, point qui sera éclairci plus tard, fausse certaines conclusions de Clapeyron, mais pas le principe fondamental sur le rendement optimal d'une machine à feu.

Nous verrons dans les prochains chapitres la portée immense des *Réflexions* lorsque le principe du rendement maximum sera utilisé conjointement avec le principe d'équivalence de la chaleur et du travail. Notons que Carnot lui-même exprime quelques doutes sur la validité de la théorie de la chaleur telle qu'il la connaît en 1824. Ainsi

(p.37 n.1) "(...) *les principaux fondements sur lesquels repose la théorie de la chaleur auraient besoin d'un examen plus attentif. Plusieurs faits d'expérience paraissent à peu près inexplicables dans l'état actuel de cette théorie.*"

(p.89) "*Cette base [de cette théorie de la chaleur] ne nous paraît pas d'une solidité inébranlable.*"

Plus tard, des notes manuscrites de Carnot furent publiées longtemps après sa mort par les soins de son frère. Elles semblent indiquer qu'il penchait pour une déperdition de chaleur sous forme de travail. Nous y reviendrons.

Résumé.

1. Les *Réflexions sur la puissance motrice du feu* de Sadi Carnot, ouvrage publié en 1824, ont pour conclusion essentielle l'existence d'un rendement maximum qu'une machine thermique quelconque fonctionnant dans les meilleures conditions ne saurait dépasser. Ce rendement maximum est une fonction universelle des deux températures chaude et froide entre lesquelles fonctionne la machine.
2. Les premières machines à vapeur ont été conçues dès la fin du XVII^{ème} siècle. Perfectionnées surtout par James Watt à partir de 1769, elles sont devenues un outil essentiel de la vie économique, d'abord en Angleterre puis dans les autres pays. L'action mécanique d'une machine à vapeur est fournie par le mouvement d'un piston d'abord poussé par la dilatation de vapeur injectée depuis une chaudière, puis poussé dans l'autre sens par la condensation de cette vapeur au contact d'un corps froid.
3. Carnot considère le cas d'une machine fonctionnant sans déperdition de chaleur. Un cycle d'une telle machine (Carnot l'appelle *cercle d'opérations*, on l'appelle aujourd'hui un cycle de Carnot) comprend deux tronçons isothermes (l'une à la température de la source chaude, l'autre à celle de la source froide) séparés par deux tronçons où l'agent est séparé de l'une et l'autre des sources thermiques (nous dirions aujourd'hui des tronçons adiabatiques). Un tel cycle est réversible: il peut être parcouru dans le sens inverse en restituant à l'extérieur un travail et à la source chaude une chaleur respectivement identiques au travail fourni et à la chaleur empruntée en fonctionnement direct. En couplant une machine directe et une machine inverse, Carnot s'appuie sur l'impossibilité du mouvement perpétuel pour démontrer que, pour un couple de températures chaude et froide donné, les machines réversibles ont un rendement identique quelque soit l'agent caloporteur, et qu'il constitue le rendement maximum.
4. Carnot utilise une description globale d'un cycle par le paramétrage volume / pression surtout adapté au fonctionnement réversible. Un avantage visuel de cette représentation est que le travail fourni au cours du cycle est égal à l'aire de la surface intérieure à la courbe fermée représentative d'un cycle.
5. Carnot développe la notion de source thermique: c'est un réservoir de chaleur à température donnée. En contact avec une source thermique, un corps aligne sa température sur celle de la source.
6. La réversibilité d'un cycle exige que la température et la pression soient homogènes au sein de l'agent. La température doit être égale à celle de la source thermique avec laquelle il est en contact. Il fait aussi qu'il n'y ait aucun accouplement mécanique. Ces conditions impliquent que le fonctionnement réversible est infiniment long.
7. Le principe invoqué par Carnot pour sa démonstration est l'impossibilité de produire du travail sans rien emprunter à l'environnement. Dans le cas traité, ce principe revient à l'impossibilité de fournir du travail de la part d'une machine dont le bilan des échanges de chaleur avec une source est nul.
8. En 1834, Clapeyron popularise l'ouvrage de Carnot en tirant des développements analytiques plus faciles à lire et à comprendre. La croyance de ces deux physiciens dans l'indestructibilité de la chaleur fausse quelques-unes de leurs conclusions mais pas le résultat essentiel qui est celui du rendement maximum.

Annexe 1. Les Réflexions de Carnot.

En 1824 paraît le célèbre ouvrage de Sadi Carnot *Réflexions sur la force motrice du feu*. Son exposé est très confus et ne recourt que rarement à l'expression mathématique rigoureuse. En voici une analyse, la pagination étant celle de l'édition de 1824.

L'auteur rappelle d'abord quelles avancées a procuré à la civilisation l'invention des *machines à feu* qui créent du travail à partir de la chaleur dont la nature offre de multiples moyens de production (p.1-6). Il souligne le rôle précurseur de l'Angleterre et cite parmi les créateurs de ces machines à feu les noms de Savery, Newcomen, Smeathon, Watt, Woolf et Trevetick (p.6).

Mais la théorie qui préside au fonctionnement de ces machines est encore très mal connue.

"Pour envisager dans toute sa généralité le principe de la production du mouvement par la chaleur, il faut le concevoir indépendamment d'aucun mécanisme, d'aucun agent particulier" C'est pourquoi Carnot parle de *machine à feu*, concept plus général que la *machine à vapeur* (p.8).

L'idée directrice de Carnot (p.6-14) est que *La production de la puissance motrice est [...] due [...] non à une consommation réelle du calorique, mais à son transport d'un corps chaud à un corps froid* (p.10-11). Dans le cas d'une machine à vapeur, ce fluide calorique est donc transporté par la vapeur d'eau puis passe dans l'eau froide qui la liquéfie. C'est le rétablissement de l'équilibre du calorique qui rend possible la puissance motrice. On note au passage que Carnot ne remet pas en cause la conception de ses contemporains sur la nature fluide du calorique ou de la chaleur (il emploie indifféremment l'une ou l'autre des deux expressions, cf. p.15 n.1).

Carnot pose alors une question théorique majeure (p.14): la puissance motrice de la chaleur diffère-t-elle lorsqu'on change d'agent? La comparaison entre les effets de deux agents différents suppose que la quantité de calorique d'une part et la différence de température d'autre part sont les mêmes (p.15). Il définit une séquence susceptible de produire une puissance motrice en faisant passer de la chaleur d'un corps *A* maintenu à 100° (le *foyer*) à un corps *B* maintenu à 0° (le *réfrigérant*), (l'agent étant de l'eau placée dans un cylindre muni d'un piston. D'une façon générale, il fait remarquer (p.16) qu'une différence de température peut produire de la puissance motrice, mais que de la consommation de puissance motrice (percussion, frottement) crée de la chaleur. Il conçoit alors la séquence suivante (p.17-18)

1. Le corps *A* fournit du calorique à l'eau qui se transforme en vapeur.
2. On augmente le volume du cylindre, la vapeur se dilate et sa température diminue. On poursuit l'étape jusqu'à ce que la température de la vapeur s'abaisse à celle du corps *B*.
3. On met la vapeur en contact thermique avec le corps *B*, ce qui a pour effet de la condenser. Cette opération s'effectue à pression constante.

Carnot fait remarquer que cette séquence pourrait très bien s'effectuer dans le sens inverse (p.19-20) en dépensant pour comprimer la vapeur la même puissance motrice que celle-ci avait fournie en se dilatant dans la première séquence, et en faisant passer la même quantité de calorique, mais cette fois-ci de *B* vers *A*. Carnot avance alors intuitivement l'idée que s'il était possible par un autre moyen de faire produire à la même quantité de calorique et entre les mêmes sources une puissance motrice supérieure, on pourrait en utiliser la fraction nécessaire pour faire remonter dans le premier système le calorique depuis la source froide vers la source chaude: on réaliserait ainsi sans peine un mouvement perpétuel puisqu'on pourrait sans dépenser du calorique produire indéfiniment de la puissance motrice (p.20-22).

Le raisonnement précédent suppose qu'on effectue des opérations sans perte ni de puissance motrice ni de calorique (p.20), et qu'on est donc dans les conditions de la puissance motrice maximale. Carnot lie la condition du maximum au fait qu'un changement de température dans le corps employé ne soit dû qu'à l'action d'un changement du volume, ou éventuellement à une action chimique (p.23-25). En particulier, toute quantité de calorique passant directement d'un corps chaud à un corps froid est perdue pour la production de puissance motrice. L'idéal serait que lorsque deux parties sont en contact thermique, l'écart de température soit infime, nul en théorie.

Pour pouvoir recommencer la même séquence et en tirer une nouvelle quantité de puissance motrice, il faut revenir à l'état primitif en ramenant l'eau liquide à la température de A. Mais si on le fait en la mettant en contact avec A, il y a perte de puissance motrice (p.25-26). Carnot imagine alors un dispositif idéal comprenant de nombreux corps maintenus à des températures intermédiaires qui permettraient de chauffer l'eau avec un apport infiniment petit de chaleur, à la limite nul: dans son esprit, la somme de ces apports est elle-même infiniment petite (p.27) .. Finalement, de même que la puissance motrice de la chute d'une quantité donnée d'eau sur une hauteur donnée ne peut pas dépasser un maximum obtenu dans les conditions idéales où il n'y a pas de perte, la puissance motrice d'une quantité donnée de calorique pour une "chute" donnée de température a un maximum obtenu dans des conditions idéales indépendantes de l'agent utilisé. Pour une chute d'eau, la puissance motrice obtenue dépend de la hauteur d'eau. Pour une chute thermique, on ne sait pas encore si la puissance motrice obtenue est la même entre 100° et 50° et entre 50° et 0° ou bien si elle est différente (p.28-29).

Le fameux cycle de Carnot - qu'il dénomme *cercle d'opérations* - est alors minutieusement décrit pour un fluide quelconque en six étapes qui en réalité n'en font que quatre (p.32-34).

- L'étape n°1 est en fait le point de départ: le fluide est à la température de la source chaude et occupe un certain volume mesuré par la position d'un piston.
- Dans l'étape n°2, le fluide est dilaté tout en restant en contact avec la source chaude qui lui fournit le calorique nécessaire pour que sa température reste constante. L'étape se poursuit jusqu'à ce que le fluide occupe un certain volume.
- Dans l'étape n°3, on sépare le fluide de la source chaude et on continue de le dilater, ce qui a pour effet d'abaisser sa température. L'étape prend fin quand la température du fluide est égale à celle de la source froide.
- L'étape n°4 est une compression isotherme du fluide mis en contact avec la source froide. Cette fois-ci, c'est le fluide qui fournit à la source froide le calorique qu'il lui faut évacuer pour rester à température constante.
- Dans l'étape n°5, le fluide est séparé de la source froide et est comprimé, d'où élévation de sa température. L'étape prend fin lorsque sa température a atteint celle de la source chaude. Le volume occupé par le fluide en fin de cette étape est alors plus petit que celui qu'il occupait au point de départ (n°1).
- Dans l'étape n°6, le fluide est à nouveau mis en contact avec la source chaude et est comprimé de façon isotherme. Au cours de la compression, il retrouve le volume qu'il occupait dans la situation de départ n°1, et l'étape se poursuit jusqu'à ce qu'il occupe le volume qu'il occupait à la fin de l'étape n°2.

On remarquera qu'un cycle est constitué par les étapes n°6, 3, 4, 5. Le point de départ n°1 et l'étape tronquée n°2 ne sont présentes que parce qu'on ne sait pas a priori déterminer le volume final de l'étape n°4 de façon que le volume final de l'étape n°6 coïncide avec le volume du point de départ n°1. Carnot connaissait la relation générale entre pression, volume et température issue des lois de Mariotte et de Gay-Lussac que les gaz étaient censés suivre rigoureusement, mais en revanche, il ne connaissait pas une relation supplémentaire entre ces trois grandeurs pour une variation de l'état du fluide sans contact avec une source thermique, donc sans échange de calorique (nous dirions aujourd'hui une variation adiabatique).

Carnot observe que durant un tel cycle, les phases de dilatation fournissent plus de puissance motrice que celle qui est consommée durant les phases de compression, les premières étant en effet à plus haute température que les dernières (p.34-35). Ce cycle idéal pourrait parfaitement se dérouler en sens inverse (p.35-36): le bilan ferait alors apparaître une puissance motrice consommée égale à la puissance motrice excédentaire du cycle direct avec pour effet le transfert de la même quantité de calorique de la source froide vers la source chaude.

Suit un développement (p.39-42) où Carnot est plus intuitif que rigoureux et qu'on peut, en le modifiant légèrement, exprimer comme suit. Considérons deux gaz quelconques et portons-en un de volume donné V_1 à la température de la source chaude et à une pression donnée: c'est toujours réalisable en prenant pour chaque gaz la quantité qui convient. Faisons effectuer à chacun des deux gaz une dilatation isotherme (étape n°2) jusqu'au volume V_2 . D'après la loi universelle des gaz (supposée rigoureuse pour Carnot), la puissance motrice fournie par chaque gaz sera identique durant cette dilatation. L'étape n°3 de dilatation sans échange de calorique durant laquelle la température s'abaisse jusqu'à celle de la source froide ne conduira pas nécessairement les gaz au même volume (ou à la même pression), ce qui fait que les bilans de puissance motrice pour cette étape et les suivantes jusqu'à la fin du cycle ne peuvent pas être comparés.

Mais, raisonne Carnot, si les températures des deux sources sont très proches, les étapes n°3 et 5 seront très courtes et leur influence sur le bilan de force motrice pourra être supprimée. Il ne subsistera que la puissance motrice produite par la dilatation entre les volumes V_1 et V_2 à la température chaude et celle dépensée pour la compression entre les volumes V_2 et V_1 à la température froide: le bilan sera le même quel que soit le gaz. (*L'inconvénient de ce raisonnement est que ce bilan est proportionnel à la différence des températures, donc petit, et qu'il suppose sans le démontrer que le bilan des étapes sans échange de calorique est un infiniment petit d'ordre supérieur.*) Donc, d'après le théorème fondamental, la quantité de calorique transférée sera la même. Ainsi, Carnot conclut que lorsqu'on fait passer un gaz d'un état bien défini (température, pression, volume) à un nouvel état de même température défini par un nouveau volume (la nouvelle pression s'en déduisant), la quantité de calorique absorbée (dilatation) ou abandonnée (compression) est parfaitement définie et indépendante de la nature du gaz.

Ensuite, Carnot livre un raisonnement (p.42-45) dont l'expression est fort confuse pour établir une relation entre les chaleurs à pression et volume constants. Cette relation est difficile à établir expérimentalement du fait que les quantités de chaleur liées à un changement de volume sont elles-mêmes difficiles à mesurer. Mais la théorie du son dans l'air développée par Poisson donne un point de mesure supplémentaire. Le raisonnement de Carnot se ramène mathématiquement plus ou moins à ce qui suit en utilisant le langage différentiel absent des *Réflexions*.

On considère une masse d'air à la température $\theta_0 = 0^\circ\text{C}$ et à la pression $p_0 = 1$ atmosphère (état 0). On augmente sa température de $\Delta\theta = 1^\circ\text{C}$ de 3 façons différentes:

- en maintenant la pression constante: $\Delta Q = C_p \Delta\theta$, $\Delta V = \alpha V_0 \Delta\theta$ (avec $\alpha = 1/267$, valeur communément admise à l'époque de Carnot pour le coefficient de dilatation des gaz) $\Rightarrow$ état 1 ;
- en maintenant le volume constant: $\Delta Q = C_v \Delta\theta$, $\Delta V = 0 \Rightarrow$ état 2.
- en provoquant une compression subite: $\Delta V = -\lambda V_0 \Delta\theta$ avec $\lambda = 1/116$ d'après Poisson (obtenu pour $\theta = 6^\circ\text{C}$ proche de 0°C) $\Rightarrow$ état 3 (il faudrait préciser: après retour à l'équilibre).

Carnot admet implicitement qu'on évolue dans un espace à deux dimensions (décrit par exemple par les variables θ et V , la pression p s'en déduisant par la relation générale des gaz). Dans cet espace, δQ peut être assimilé à une forme différentielle qu'on peut écrire

$$\delta Q = C_v d\theta + L dV$$

Dans ces conditions, sur l'isotherme $\theta = \theta_0 + \Delta\theta = 1^\circ\text{C}$, on a $\Delta Q_{31} = L \Delta V_{31}$ et $\Delta Q_{32} = L \Delta V_{32}$, d'où

$$\Delta Q_{31} / \Delta Q_{32} = \Delta V_{31} / \Delta V_{32} = (\alpha + \lambda) / \lambda \approx 1.43$$

Or Carnot assimile ΔQ_{31} à $\Delta Q_{01} = C_p \Delta\theta$ et ΔQ_{32} à $\Delta Q_{02} = C_v \Delta\theta$, ce qui lui permet d'écrire

$$C_p / C_v \approx 1.43$$

En toute rigueur, il sous-entend d'une part que $\Delta Q_{03} = 0$ et d'autre part que δQ est une différentielle totale, idée en accord avec la théorie de l'époque qui voyait dans la chaleur un fluide.

Carnot complète son raisonnement (p.45-49) dont voici l'équivalent mathématique. Sur une courbe isobare, on a: $\Delta V = V_0 \alpha \Delta\theta$ ("loi de MM. Gay-Lussac et Dalton"). On a aussi la relation: $L \Delta V = (C_p - C_v) \Delta\theta$. D'où la relation

$$C_p - C_v = L V_0 \alpha$$

Or, selon le théorème démontré par Carnot, L est indépendant de la nature du gaz, tout comme l'est le coefficient α . Donc, pour un état donné du gaz, la différence $C_p - C_v$ est elle-même indépendante de la nature du gaz.

Plus loin (p.50-53), Carnot précise sa démonstration du fait que la quantité de chaleur fournie ou dégagée par une quantité déterminée de gaz lors d'une transformation à température constante ne dépend que du rapport des volumes initial et final.

. Il s'intéresse aussi (p.55-59) aux variations des chaleurs spécifiques de l'air à volume constant et à pression constante et aux relations qui lient ces deux fonctions. Sa démonstration, confuse et difficile à suivre, le conduit à affirmer que, pour une masse de gaz donnée, la différence $C_p - C_v$ reste constante. Carnot pensait avoir établi que ces chaleurs massiques varient en progression arithmétique par rapport au volume (ou à la pression) et consacre les pages suivantes (p.60-67) à cette idée et à diverses conséquences mathématiques, la chaleur étant de surcroît assimilée à un fluide, ce qui revient à traiter la forme différentielle δQ comme une différentielle totale.

Carnot revient (p.68-89) à son sujet principal, à savoir que la puissance motrice (maximale) développée par le passage d'une quantité donnée de calorique d'une source à une autre ne dépendait que des températures de chaque source. Il tente d'utiliser les données expérimentales disponibles (air, vapeur d'eau, vapeur d'alcool) pour évaluer cette dépendance et trouve que 1000 unités de chaleur fournissent:

- 1.395 unités de puissance motrice pour de l'air entre $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_2 = 1^\circ$
- 1.290 unités de puissance motrice pour de la vapeur d'eau entre $\theta_1 = 0^\circ$ et $\theta_2 = 1^\circ$
- 1.112 unités de puissance motrice pour de la vapeur d'eau entre $\theta_1 = 100^\circ$ et $\theta_2 = 99^\circ$
- 1.230 unités de puissance motrice pour de la vapeur d'eau entre $\theta_1 = 78^\circ$ et $\theta_2 = 77^\circ$
- 1.212 unités de puissance motrice pour de la vapeur d'alcool entre $\theta_1 = 78.7^\circ$ et $\theta_2 = 77.7^\circ$

Carnot ne rappelle pas ici les unités utilisées, mais on peut présumer que l'unité de chaleur est celle qu'il définit p.81 (quantité de chaleur permettant d'élever de 1° un kilogramme d'eau) et l'unité de puissance motrice celle qu'il définit p.80 (un mètre cube d'eau élevé de un mètre de hauteur).

L'auteur remarque (p.89-94) que les solides et les liquides sont des agents très difficiles à mettre en oeuvre pour la production de puissance motrice du fait de leur faible disposition aux changements de volume. Il conclut ce passage en affirmant que les fluides élastiques (gaz et vapeurs) sont les seuls corps appropriés. Il poursuit son traité (p.94-107) par des considérations techniques sur les procédés de machines à vapeur permettant d'obtenir la meilleure efficacité. Il faut donc disposer de réservoirs à la fois très résistants à cause des fortes pressions lors de la compression et capables d'atteindre de grandes dimensions lors de la dilatation. Des solutions plus ou moins performantes sont trouvées dans des systèmes à paliers, en utilisant par exemple plusieurs cylindres. Mais Carnot remarque qu'on est loin d'avoir optimisé les caractéristiques des réservoirs.

Il passe aussi en revue (p.107-113) les possibilités qu'on peut attendre d'autres gaz que la vapeur d'eau et conclut que seul l'air pourrait donner lieu à des applications intéressantes.

Enfin, Carnot termine (p.113-117) par une estimation du rapport entre la puissance motrice réellement obtenue par les meilleures machines du moment et la puissance motrice maximum et pense qu'il est bien inférieur au vingtième ...

Bibliographie.

*) **Jean-Baptiste Biot** *Traité de physique expérimentale et mathématique* (Paris 1816).

*) **Sadi Carnot** *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* (Paris 1824).

*) **Emile Clapeyron** *Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur* Journal de l'Ecole Royale Polytechnique (1834 [p.153-190]).

*) **François Arago** *Notice historique sur les machines à vapeur* (*Œuvres complètes* t.5 1855).

*) **Henri Poincaré** *Thermodynamique* (1908).

Notes.

(1) On ne le confondra pas avec l'autre Sadi Carnot, qui était son neveu et fut président de la république de 1887 jusqu'à son assassinat en 1894.

(2) Arago 1855 p.31-37.

(3) Arago 1855 p.38-41.

(4) Biot 1816 p.735-739; Arago 1855 p.42-54.

(5) Biot 1816 p.739.

(6) Poincaré 1908 p.3.

(7) *Histoire de l'Académie Royale des Sciences* année 1775 p.61-66.

(8) Poincaré 1908 p.31.