2.2. Principe d'équivalence.

Sommaire.

1. Les canons de Rumford contre le calorique.

On sait depuis les temps les plus anciens que le frottement produit de la chaleur. Les premières techniques de production du feu apparaissent au Paléolithique Inférieur bien avant l'émergence de l'Homo sapiens. Mais ce n'est pas avant l'aube du XIXème siècle qu'on tenta une approche raisonnée de ce sujet.

Le premier travail d'importance fut mené par le comte Rumford, alias Benjamin Thomson(1). Protégé par l'électeur de Bavière qui l'avait nommé responsable de l'arsenal de Munich. Le comte Rumford s'était étonné de la chaleur dégagée par le perçage du bronze utilisé pour construire des canons. Il avait constaté que cette activité pouvait porter à ébullition de grandes quantités d'eau. Il rejetait la conception majoriatire de ses contemporains convaincus de l'indestructibilité du calorique. Cette théorie aurait impliqué que la chaleur spécifique de la limaille de bronze soit inférieure à celle du bronze compact. Or les expériences de Rumford montrèrent que la chaleur spécifique du bronze restait la même dans les deux états. Il en déduisit la seule explication acceptable: le ravail de frottement se transformait en chaleur, attribuée à des mouvements vibratoires de petites particules au sein de la matière. Il publia ses recherches dans les *Philosophical Transactions* de 1798.

Malheurteusement, les esprits n'étaient pas encore préparés à l'abandon de la théorie du calorique et personna n'exploita le travail de Rumford qui fut quelque peu oublié durant quelques décennies. Même Carnot, on l'a vu, ne remettait pas en cause dans ses *Réflexions* l'indestructibilité du calorique bien qu'ayant exprimé des réserves sur la théorie sous-jacente de la chaleur. La seule expérience connue fut celle du chimiste anglais Humphry Davy. Davy voulut conforter les idées de Rumford en montrant que deux glaçons maintenus à 0°C et frottés l'un contre l'autre finissaient par fondre: comme pour le forage des canons, la chaleur provoquant la fusion ne pouvait venir que du travail de frottement.

2. L'équivalent mécanique de la chaleur.

Des physiciens avaient déjà émis l'hypothèse que la chaleur était due à des mouvements particulaires au sein de la matière. Lavoisier lui-même, tout en préférant l'hypohèse du calorique, ne rejetait pas ces explications mécanistes de la chaleur.

Mais à autour de 1830, le monde scientifique commençait à exprimer de sérieux doutes sur le bien fondé de l'hypothèse du calorique. On trouve un indice du changement des esprits dans les papiers posthumes de Sadi Carnot qui furent publiés seulement en 1878 par son frère Hippolyte. Ecrites entre les *Réflexions* (1824) et sa mort (1832), les notes de Carnot montrent que celui-ci s'était posé la question d'une équivalence entre la chaleur et le travail et qu'il avait même fait une estimation d'un équivalent mécanique de la chaleur proche des valeurs trouvées une ou deux décennies plus tard.

En 1842, un médecin allemand de Heilbronn, Julius Robert Mayer, publiait un papier dans les *Annalen der Chemie und Pharmacie* où il affirmait que la chaleur pouvait se convertir en travail mécanique. Ni expérimental, ni vraiment théorique, mais plutôt philosophique, son travail reposait sur l'idée suivante: quand on chauffe de l'air à pression constante, il reçoit de la chaleur et fournit un travail contre la pression atmosphérique, tandis que quand on le chauffe à volume constant, il reçoit de la chaleur sans fournir de tavail. Or la chaleur spécifique à pression constante est plus élevée que celle à volume constant: la différence s'est transformée en gravail. Sur la base des connaisances de l'époque (chaleurs spécifiques, lois des gaz), Mayer affirme (sans présenter le calcul) que la quantité de chaleur susceptible d'élever la température d'un kilogramme d'eau de un degré équivaut à élever de même kilogramme d'eau de 365 mètres. Autrement dit, l'équivalent mécanique de la chaleur vaut 365 kgm/Cal.

De ce premier ouvrage, à la fois court (onze pages) et peu argumenté, Mayer dira plus tard[2] qu'il fut écrit pour prendre date et lui assurer la propriété de son idée qui demandait quelque gtemps pour être développée. De fait, en 1845, il publie un second essai beaucoup plus fourni (traduit en français par Pérard 1872) où figure le détail du calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur (Annexe 1).

On remarque que la publication de Mayer ne contient aucune référence à Carnot ou à Clapeyron. Médecin avant tout et non physicien, Mayer est venu à l'idée de la transformation de la chaleur en travail par des considérations physiologiques. Sans reprendre le concept de transformation réversible proposé par Carnot - qu'il n'avait sans doute pas lu - , Mayer exprime clairement que la partie de la chaleur fournie qui se transforme en travail est la chaleur utile et non la chaleur qui s'est dispersée: "*Cet effet serait réel si on pouvait éviter toute perte de chaleur.*" (Pérard 1872 p.18). Autrement dit, l'expérience proposée par Mayer est une expérience de pensée irréalisable en pratique.

Le 21 août 1843, un jeune physicien anglais de Manchester âgé de 25 ans, James Prescott Joule, fait une communication (publiée dans le *Philosophical Magazine*) à la *Brittish Association for the Advancement of Science* à réunie à Cork. Des expériences récentes sur les courtants magnéto-électriques l'avaient acquis à l'idée que la chaleur et le travail mécanique se convertissent l'un dans l'autre. Il a adapté un montage où un poids comportant des palettes et tournant autour de son axe par un jeu de poulies plonge dans l'eau d'un calorimètre. Il mesure à la fois le travail de la pesanteur sur le poids et la chaleur dégagée par l'échauffement de l'eau dû au frottement des palettes sur l'eau. Ses mesures sont très difficiles. Exprimées dans des unités bien anglaises (l'unité de travail est la livre élevée à un pied de hauteur, l'unité de chaleur est celle qui élève une livre d'eau de un degré Fahrenheit), Joule présente devant une assemblée sceptique les résultats de huit expériences différentes et trouve des valeurs s'échelonnant entre 587 et 1056 pour ce qui était censé être une constante universelle. Joule propose une valeur moyenne de 838 livre-pied par unité de chaleur pour l'équivalent mécanique de la chaleur. Joule présente rapidement en post-scriptum de son article une nouvelle expérience où un piston percé de petits trous crée du frottement en plongeant dans l'eau. Joule s'inspire ici directement du travail de Rumford. Cette fois-ci, Joule trouve un équivalent mécanique de 770 (en unités anglaises). Convertis en kgm/Cal, les résultats de Joule donnent:

838 => 460 kgm/Cal 770 => 422 kgm/Cal

Mais l'assemblée de Cork ne fut guère convaincue par les résultats peu reproductibles présentés par le jeune Joule et n'était pas prête à abandonner le concept du calorique. Cet accueil peu enthousiaste n'empêcha nullement Joule de poursuivre et améliorer ses expériences: en 1850, il publiait dans les *Philosophical Transactions* les résultats d'un grand nombre de configurations de frottement (métal /eau, métal /mercure, métal / métal): les mesures de l'équivalent donnaient une moyenne de 772 (unités angaises) avec une très faible dispersion autour de cette valeur égale à 424 kgm/Cal.

En fait, quelques décennies après Rumford, les travaux de Mayer et de Joule ont définitivement détruit la croyance en un calorique indestructible. D'autres savants ont confirmé par des expériences inédites et souvent difficiles la pertinence de l'équivalence entre chaleur et travail. Colding donna en 1843 la valeur de 350 kgm/Cal. Plus tard, Hirn trouva la valeur de 425 kgm/Cal en échauffant une pièce de plomb heurtée par deux lourds pendules[3]. Rowland (1879) apporta des améliorations aux méthodes expérimentales et obtint la valeur de 428 kgm/Cal.

3. L'énergie interne.

En février 1850, l'Allemand Rudoldf Clausius présente à l'Académie de Berlin un mémoire resté célèbre (Annexe 3). Il y démontre, comme conséquence du principe d'équivalence, l'existence d'une grandeur d'état qu'il nomme par la lettre *U*. La variation de cette fonction durant une transformation cyclique du système est égale à l'équivalent mécanique de la chaleur *Q* reçue moins le travail fourni *W* durant une transformation, soit

$$\Delta U = J\,Q - W$$

où *J* est l'équivalent mécanique de la chaleur. Il est bien entendu que le travail fourni et la chaleur reçue au cours d'un cycle représentent des bilans algébriques où les contributions sont comptées positivement ou négativement selon le sens de l'échange.

Clausius raisonne sur un cycle de Carnot infinitésimal. Il montre que la différentielle de *U* vérifie le critère d'une différentielle totale (égalité des dérivées secondes croisées), ce qui signifie que *U* est définie pour tout état du système: autrement dit, lorsque le système évolue d'un état 1 à un état 2, la variation ΔU obtenue par intégration de la différentielle de *U* sur le trajet parcouru est égale à la différence $U_2 - U_1$: la variation ΔU est donc indépendante de la transformation subie par le système pour aller de l'état 1 à l'état 2 contrairement au travail fourni ou à la chaleur reçue.

Les calculs de Clausius sont établis par rapport à un gaz parfait, mais il fait remarquer qu'ils s'étendent à un corps fluide quelconque dont l'état est définit par deux des trois grandeurs pression, volume, température.

La communauté scientifique a immédiatement saisi l'apport conceptuel de la fonction *U* de Clausius qui va finir par s'appeler *l'énergie interne* (*internal energy*)(4).

Formellement, pour un cycle, le principe d'équivalence s'écrit

$$W_{fourni} = J\,Q_{reçu}$$

Le facteur *J* est une constante universelle appellé l'équivalent mécanique de la chaleur. Clausius utilise plutôt son inverse A = 1/J qui s'appelle logiquement l'équivalent calorifique du travail.

Les thermodynamiciens prendront l'habitude de raisonner sur les quantités de travail et de chaleur reçues par le système et d'écrire, toujours pour un cycle

$$W_{reçu} + J\,Q_{reçu} = 0$$

Ou plus simplement $W + JQ = 0$

On fait alors intervenir l'énergie interne *U* dont on a vu qu'elle est définie pour chaque état du corps considéré. Alors, lorsque le corps subit une transformation qui l'amène d'un état n°1 à un état n°2, on a la relation

$$W_{12} + J\,Q_{12} = U_2 - U_1$$

Puis on a avancé dans la formalisation. On sait qu'en Mécanique, lorsqu'on considère des transformations où n'intervient que le travail des forces, le travail et l'énergie mécanique s'expriment par les mêmes unités. Or, on a vu que les quantités de chaleur sont équivalentes à du travail mécanique. L'idée s'est donc imposée que les quantités de chaleur devraient elles aussi s'exprimer en unités mécaniques de travail. Dans ces conditions, la constante universelle *J*, exprimée jusque-là par le rapport de l'unité de travail à l'unité de chaleur, par exemple le kgm/Cal, peut être prise égale à l'unité. Ainsi, si on retient J = 425 kgm/Cal, on écrira la relation précédente sous la forme finale

$$W_{12} + Q_{12} = U_2 - U_1$$

W, *Q* ou *U* s'exprimant avec l'unité d'énergie qu'on souhaite, la grande calorie (Cal) étant définie par

$$1 \text{ Cal} = 425 \text{ kgm}$$

Les mesures les plus précises donnent la valeur de 4.184 J/cal. Rappelons que le joule (J) est le travail d'une force de un newton (N) sur un mètre (m), le newton étant la force pouvant accélerer de 1 m/s/s une mase de 1 kg. La calorie considérée ici est la petite calorie (cal) relative à un gramme d'eau pure élevée de un degré centigrade. Un kilogrammètre (kgm) valant 9.807 J, on a l'équivalence J = 426.6 kgm/Cal guère éloignée de la valeur 425 Cal/kgm retenue ans les années 1850.

4. Le premier principe de la thermodynamique.

Le principe d'équivalence va devenir le premier principe de la thermodynamique. Il étend l'équivalence entre travail et chaleur à tout type de transformation, réversible ou non, pas seulement limitée au travail des forces de pression, mais aussi des forces de nature différente (électrique, magnétique, etc). Voici un énoncé qu'on trouve dans le cours donné à Polytechnique par Jamin en 1886 (p.31):

Quand un corps subit une série de transformations constituant un cycle fermé, il y a un rapport constant entre la valeur numérique du travail produit et celle de la chaleur absorbée. Ce rapport est indépendant de la nature du corps que l'on emploie, des modifications qu'il subit, et du sens dans lequel s'effectue la transformation.

L'auteur prend soin de préciser que le principe cesse d'être exact si le cycle de transformations n'est pas fermé. Ce point est particulièrement important dans l'examen critique de certaines expériences effectuées en vue de la déterminantion de l'équivalent chaleur/travail. Ainsi, s'expliquent les écarts des déterminations de Hirn avec celles de Joule: basées sur le choc de pièces de métal entre elles, les transformations du dispositif de Hirn ne revenaient pas rigoureusement à leur point de départ du fait de l'altération des matériaux due à la détérioration des surfaces en contact. Il en était de même avec les canons de Rumford dont le perçage des pièces produisaient des copeaux de métal. Par ontre dans le cas des dispositifs de Joule, le frottement des pales dans du liquide ne donnait pas lieu à cet inconvénient.

Le premier principe a été ainsi désigné car à peu près en même temps on commençait à élaborer un second principe qui n'était autre que le principe de Carnot modifié par l'abandon du concept de calorique au bénéfice du principe d'équivalence. En fait, les communications de Joule et de Clausius ont ouvert à partir de 1850 une période de grande production scientifique, émanant principalement de physiciens allemands et anglais, qui ont voulu tirer toutes les conséquences de ce qu'on appelait la nouvelle physique.

Résumé.

1. Dès 1798, le comte Rumford pense que la chaleur dégagée par perçage du bronze en vue de la construction de canons est directement produite par le travail effectué sur le métal. Cette conception s'oppose à la croyance de l'indestructibilité de la chaleur.
2. Mayer (1842) et Joule (1843) publient des travaux qui vont dans le sens de l'interconvertibilté entre chaleur et travail. Le compte-rendu des travaux de Joule de 1850, plus précis que les précédents, emporte l'adhésion de la communauté scientifique à l'idée que lors d'une transformation cyclique, le travail produit est proportionnelle à la chaleur reçue. Le facteur de proportion est une constante universelle appelée l'équivalent mécanique de la chaleur.
3. Se basnt sur l'équivalence entre chaleur et travail, Clausius (1850) a introduit le concept d'une grandeur (appelée plus tard énergie interne) telle que sa variation au cours d'une transformation quelconque d'un corps soit la somme du travail et de la chaleur recues par ce corps.
4. Le principe d'équivalence est désormais appelé le premier principe de la thermodynamique.

Annexe 1. Le calcul de l'équivalent mécanique de la chaleur présenté par Robert Mayer.

Dans son papier de 1842, Julius Robert Mayer donne une estimation de l'équivalent mécanique de la calorie en donnant très peu de détails sur sa méthode: il trouve q'une calorie équivaut à l'élévation d'un poids de un kilogramme à une hauteur de 365 mètres. C'est seulement dans son essai de 1845 (p.15-17) qu'il présente la globalité de son calcul. Nous le reproduisons ici en en modifiant un peu la présentation et les notations pour le rendre plus compréhensible au lecteur moderne (nous nous appuyons sur la traduction en français de Louis Pérard 1872). Pour le reste, l'essai de Mayer, qui est avant tout un médecin, est essentiellement consacré à des propos physiologiques.

L'auteur rappelle quelques données calorifiques sur l'air: on peut chauffer une masse d'air enfermée dans un récipient par un piston de deux façons:

- soit à pression constante en laissant libre le piston: la masse d'air va se dilater et produire un travail mécanique contre la pression atmosphérique;
- soit à volume constant en bloquant le piston: la pression de l'air augmente sans qu'il y ait production de travail puisqu'il n'y a pas de dilatation.

On sait mesurer la quantité de chaleur fournie à l'air pour le chauffer. Elle est par exemple directement liée à une quantité de charbon brûlé. L'unité de chaleur est la calorie, définie à l'époque de Mayer comme la quantité de chaleur fournie à un kilogramme d'eau pour élever sa température de un degré centigrade à la pression atmosphérique (aujourd'hui, on l'appellerait la kilocalorie ou la grande calorie, la définition actuelle de la calorie étant basée sur le gramme d'eau).

Mayer lesurait le travail mécanique en kilogrammètres: un kgm correspond à un poids d'un kilogramme (ce qu'on appelle un kilogramme-force ou kgf) élevé à une hauteur de un mètre.

En 1845, Mayer disposait des données suivantes

- chaleur spécifique de l'air à pression constante: $C_p = 0.267$ ca l/kg/°C (d'après Laroche et Bernard);
- rapport des chaleurs spécifiques de l'air à pression constante et à volume constant:

$\gamma = C_p / C_v = 1.421$ (d'après Dulong);

-masse volumique de l'air à 0°C: $\rho = 1.30$ kg/m^3;

- dilatation des gaz sous pression atmosphérique en s'échauffant de 0°C à 1°C = 1/273
- pression atmosphérique: $p_a = 10\ 330$ kgf/m^2

Voici les étapes de son calcul.

1. Mayer fait d'abord le calcul de la quantité de chaleur Q_p à fournir à un volume V=1 m^3 d'air à 0°C pour élever sa température de 1°C sous la pression atmosphérique:

$$Q_p = \rho\ V\ \ C_p = 1.30 \times 0.267 = 0.347 \text{ cal}$$

2. Puis le calcul de la quantité de chaleuir Q_v à fournir pour élever le même volume *V* d'air de 0°C à 1°C à volume constant:

$$Q_v = \rho\ V\ \ C_v = \rho\ V\ \ C_p\ \ /\gamma = Q_p / \gamma = 0.347/1.421 = 0.244 \text{ cal}$$

La chaleur fournie pour la même élévation thermique est plus grande à pression constante qu'à volume constant d'une quantité $Q_p - Q_v = 0.347 - 0.244 = 0.103$ cal. Cette différence vient du fait qu'un travail est fourni par l'air à pression constante tandis qu'aucun travail n'est fourni à volume constant.

3. Puis Mayer calcule le travail effectué par l'air contre la pression atmosphérique dans le cas de l'échauffement à pression constante. Les gaz se dilatent à raison de 1/273 par degré centigrade à partir de 0°C. Donc si le volume de un mètre cube a une base *S* de un mètre carré, l'élévation *h* du piston est de (1/273) m, et donc le trtavail accompli est

$$W = p_a\ S\ h = 10\ 330 \times (1/273) = 37.85 \text{ kgm}$$

4. En conclusion, l'équivalent mécanique de la chaleur est

$$J = W / (Q_p - Q_v) = 37.85 / 0.103 = 367 \text{ kgm/cal}$$

Annexe 2. Les expériences de Joule sur l'équivalent mécanique de la chaleur.

Après avoir effectué diverses expériences sur les courants magnéto-électriques qui l'ont convaincu que la chaleur et le travail se convertissent l'un en l'autre, James Prescott Joule présente en 1843 à Cork ses premiers résultats expérimentaux sur le sujet, publiés dans *Philosophical Magazine* (t. 23). Son article est en trois parties, les deux premières (p.263-276 et 347-355) étant consacrées à la chaleur produite par les courants magnéto-électriques.

C'est la troisième partie (p.435-443) qui nous intéresse ici car Joule y adapte son montage au calcul direct de l'équivalent mécanique de la chaleur: un poids comportant des palettes et tournant autour de son axe par un jeu de poulies plonge dans l'eau d'un calorimètre. Il faut mesurer à la fois le travail de la pesanteur sur le poids et la chaleur dégagée par l'échauffement de l'eau dû au frottement des palettes sur l'eau. C'est une tâche difficile qui nécessite des corrections. Il convient en particulier de retrancher du travail lié à la descente du poids la force vive (nous dirions aujourd'hui l'énergie cinétique) du mouvement des palettes.

Les unités anglaises utilisées par Joule sont bien éloignées du système métrique en usage en France: l'unité de travail est la livre élevée à un pied de hauteur (foot-pound = ft-lb), l'unité de chaleur est celle qui élève une livre d'eau de un degré Fahrenheit (Brittish Thermal unit = Btu).

Joule présenta à Cork les résultats de huit expériences réalisées dans des configurations diverses. Censés représenter une constante universelle, c'est-à-dire l'équivalent mécanique d'une unité de chaleur, les huit résultats présentaient une forte disparité comme on le constate à la lecture de leur liste (en livre-pieds / Btu):

896	1001	1040	910	1026	587	742	860

Joule retient une valeur moyenne(basée sur ces huit résultats et quelques autres) de 838 livre-pieds.

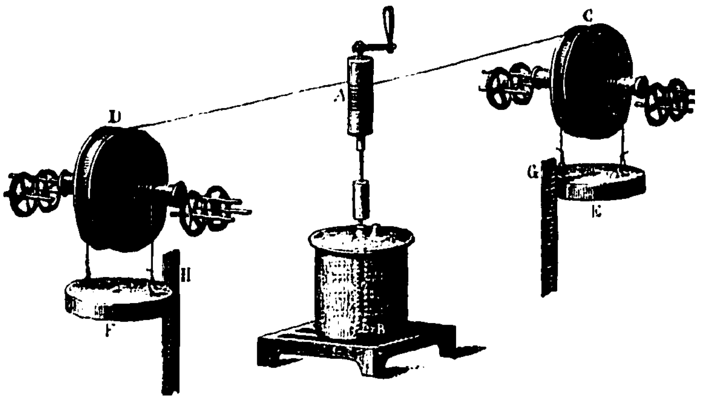
L'article de Joule se termine par un post-scriptum où il affirme qu'il a réalisé une autre expérience où il fait plonger dans un cylindre rempli d'eau un piston troué afin de créer un frottement avec le liquide. Cette-fois-ci, il trouve que la quantité de chaleur élevant une livre d'eau de 1°F équivaut à 770 livres-pieds.

Si on convertit les mesures de Joule en kgm/Cal avec les données suivantes: 1 mètre = 3.28 pieds, 1°C = 9/5 °F, on obtient

838 => 838 (1/3.28) x (9/5) = 460 kgm/Cal
770 => 770 (1/3.28) x (9/5) = 422 kgm/Cal

La communication de Joule à Cork n'emporta guère l'adhésion car il en fallait plus à un public scientifique très attaché au concept du calorique indestructible. Mais il en fallait de même plus à Joule pour se décourager tellement il croyait en l'indestructibilité d'une entité englobant à la fois le travail et la chaleur. Il poursuivit méthodiquement ses expériences en les améliorant et fit une nouvelle courte publication en 1845 où il évalue l'équivalent à 832 pieds-livres. Mais sutrout, il présente dans un article paru en 1850 dans les *Philosophical Transactions* une longue série d'expériences comprenant des configurations de frottement dans l'eau, puis dans du mercure, et enfin du métal contre du métal. Les résultats se situent tous dans une fourchette réduite à quelques unités autour de la valeur moyenne de 772 pieds-livres (doit 424 kgm/Cal).

La pièce principale du montage (description dans Moutier 1885 p.84-86 et Jamin 1886 fasc.3 p.8-11) est un agitateur à palmette qui tourne autour d'un axe vertical. Le mouvement de rotation de l'agitateur est obtenu au moyen de deux cordons qui s'enroulent chacun autour de poulies qui sont elles-mêmes mises en mouvement par la chute d'un poids. L'agitateur plonge dans un calorimètre rempli de liquide au sein duquel se déplacent les palettes



[Moutier 1885 p.84]
Le dispositif expérimental de Joule.

Dans un essai, le travail moteur est facile à évaluer puisqu'il est égal aux poids multipliés par la descente parcourue. Mais il convient d'en retrancher
- la force vive acquise par les poids (nous dirions aujourd'hui l'énergie cinétique), assez facile à évaluer,
- le travail de frottement des pièces les une sur les autres, plus difficile à évaluer (Joule emploie une méthode qui consiste à refaire un essai où on supprime le calorimètre).

On obtient ainsi la partie du travail moteur qui a effectivement été dépensée par le frottement au sein du calorimètre.

Annexe 3. La fonction *U* du mémoire de Clausius de 1850.

Présenté à l'Académie de Berlin en janvier 1850, ce fameux mémoire définit pour la première fois une grandeur d'état qu'on appellera un peu plus tard l'énergie interne et que Clausius désigne par la lettre *U*. *La Théorie Mécanique de la Chaleur par R. Clausius*, parue en 1868, est une traduction en français réalisée par F. Folie des mémoires de Clausius dont le n°1 est celui qui nous intéresse ici (p.17-84).

L'idée principale de Clausius est la suivante: il considère un cycle infinitésimal de Carnot, soit deux transformations isothermes infiniment rapprochées raccordées par deux transformations sans échanges de chaleur infiniment rapprochées, et établit le bilan des quantités de chaleur et de travail échangés. Notons qu'en 1850 on n'avait pas encore défini le mot "adiabatique" qui qualifiera plus tard les transformations sans échanges de chaleur. Appliquant le principe d'équivalence, Clausius en déduit une relation différentielle du second ordre qu'il écrit ainsi avec ses notations

d/dt(dQ/dv) - d/dv(dQ/dt) = AR/v (équation II. p.34)

où *v* et *t* désignent le volume et la température du système, *dQ* la différentielle de la chaleur reçue, *R* la constante de gaz parfait et *A* l'équivalent calorifique du travail (l'inverse de l'équivalent mécanique).

Puis, en effectuant sur cette équation un degré d'intégration, il arrive à l'équation différentielle du premier ordre

dQ = dU + AR (a+t):v. dv (éqation. IIa. p.34)

qui peut prendre la forme plus générale dQ = dU + p dv où *p dv* est la différentielle du travail fourni. Il montre que *dU* est la différentielle d'une fonction *U* définie pour tout état du système, ce qui n'est pas le cas ni de *dQ* ni de *p dv*.

Avant de détailler les démonstrations, remarquons que les systèmes considérés par Clausius sont des corps fluides dont l'espace d'états est bidimensionnel, puisque décrit par deux des trois variables pression, volume, température, lesquelles sont reliées par une équation d'état. Clausius base sa démonstration sur les gaz parfaits (qui suivent, écrit-il, les lois de Mariotte et Gay-Lussac), mais l'extension à un fluide réel quelconque est implicite.

De plus, on notera que la démonstration s'appuie sur des cycles de Carnot. On verra plus loin que l'important réside surtout dans la nature réversible de la transformation considérée: le travail des forces de pression est effectué contre une pression extérieure infiniment proche de la pression interne et la source extérieure de chaleur est à une température infiniment proche de la température interne.

Dans ces conditions, les quantités de chaleur reçue et de travail fourni par le système pour une tranformation infinitésimale (p, v, t) $\rightarrow$ (p + dp, v + dv, t + dt) s'écrivent sous la forme des différentielles rexpectives

$$\delta Q = C\,dt + L\,dv \qquad \delta W = p\,dv$$

On complète par la loi d'état qu'on peut écrire sous forme différentielle

$$dp = \alpha\,dt + \beta\,dv$$

D'une façon générale, si on considère une transformation cyclique réversible (C), la quantité de chaleur Q reçue et le travail fourni s'écrivent sous forme d'intégrale le long du parcours

$$Q = \int_{(C)} C\,dt + L\,dv \qquad W = \int_{(C)} p\,dv$$

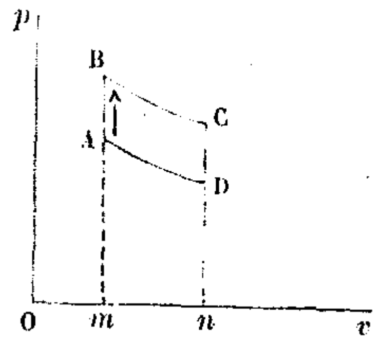
Avec le relation d'équivalence Q = AW.

La transformation cyclique adoptée par Clausius est une cycle de Carnot infinitésimal. L'avantage est que cette transformation est représentée dans un diagramme (p, v) par un parallélogramme (si on néglige les termes du 3ème ordre). Mais Clausius parvient à son équation (II.) de façon assez laborieuse et dans ses notations différentielles, la lettre "d" est utilisée tant pour des différentielles que pour des dérivées partielles. Avec des notations adéquates ("d" réservé aux différentielles, dites totales, d'une fonction d'état, "δ" pour une différentielle quelconque, "∂" pour une dérivée partielle), les relations (II.) et (IIa.) à démontrer s'écrivent

(1) $\partial L/\partial t - \partial C/\partial v = A\ \partial p/\partial t$(

2) $\delta Q = dU + A\ \delta W$

La démonstration de Clausius fut acceptée et saluée par la communauté scientifique, consciente de l'avancée théorique qu'elle constituait. Voici une démonstration équivalente un peu plus simple de (1) (Jamin 1886 p.29-31). On raisonne sur un cycle infinitésimal *ABCD* réversible constitué par deux isovolumes (*AB* et *CD*) et deux isothermes (*BC* et *DA*). Comme Clausius, la représentation graphique utilise un diagramme (p, v) tandis que les variables retenues pour les dérivées partielles sont (v, t).



[Jamin 1886 p.29]
Cycle infinitésimal avec deux isovolumes et deux isothermes.

Le parcours du quadrilatère ABCD dans le sens direct donne le bilan thermique suivant, en conservant les termes du 1er et du 2ème ordre:

AB (isovolume v, température t-dt à t) $\delta Q_{AB} = C\ dt$
BC (isotherme t, volume v à v+dv) $\delta Q_{BC} = Ldv$
CD (isovolume v+dv, température t - t-dt) $\delta Q_{CD} = -\ (C + \partial C/\partial v\ dv)\ dt$
DA (isotherme t-dt, volume v+dv à v) $\delta Q_{DA} = -\ (L - \partial L/\partial t\ dt)\ dv$
D'où le bilan total où les termes du 1er ordre se sont compensés
$\delta Q_{ABCD} = (\partial L/\partial t - \partial C/\partial v)\ dt\ dv$

Le bilan du travail des forces de pression s'établit comme suit

AB (isovolume v, température t-dt à t) $\delta W_{AB} = 0$
BC (isotherme t, volume v à v+dv) $\delta W_{BC} = p\ dv$
CD (isovolume v+dv, température t - t-dt) $\delta W_{CD} = 0$
DA (isotherme t-dt, volume v+dv à v) $\delta W_{DA} = -\ (p - \partial p/\partial t\ dt)\ dv$
D'où le bilan total $\delta W_{ABCD} = \partial p/\partial t\ \ dt\ dv$

L'application du principe déquivalence donne $Q_{ABCD} = A\ W_{ABCD}$ soit

$$\partial L/\partial t - \partial C/\partial v = A\ \partial p/\partial t$$

Ce qui est précisément l'équation (1) identique aux notations près à l'équation (II.) de Clausius.

L'étape suivante consiste à faire apparaître la différentielle totale *dU*. Clausius n'en donne pas de réelle démonstration dans son mémoire, mais en développe une dans une addition *Intégration de l'équation différentielle (II.)* (Addition B p.90-93 de Folie 1868). Une démonstration immédiate aurait pourtant consisté à former la différentielle $\delta U = \delta Q - A\ \delta W$ et vérifier directement si elle vérifie ou non le critère de la différentielle totale. On a en effet

$$\delta U = C\ dt + (L - Ap)\ dv$$

Or le critère cherché est l'égalité des dérivées croisées, soit, en variables (v, t):

$$\partial C/\partial v = \partial(L\text{-}Ap)/\partial t \qquad => \qquad \partial C/\partial v - \partial L/\partial t\ = A\ \partial p)/\partial t$$

ce qui est l'équation (1) qui vient d'être démontrée. Donc la différentielle δU est totale: on peut l'écrire *dU* car elle est la différentielle d'une grandeur *U* définie pour tout état du système (à une constante additive près puisqu'elle est éfinie par une différentielle).

Bibliographie.

*) **Benjamin Thomson, comte de Rumford** *An inquiry concerning the source of heat excited by friction* Philosophical Transactions 88 p.80-102 (25 janvier 1798).
*) **Julius Robert Mayer** *Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur (Remarques sur les forces de la nature inanimée)* Annalen der Chemie und Pharmacie vol.42 n°2 p.233-240 (1842).
*) **Jales Prescott Joule** *On the Calorific Effects of Magneto-Electricity, and on the Mechanical Value of Heat (3ème partie)* Philosophical Magazine vol.23 p.435-443 (1843).
*) **Jales Prescott Joule** *On the Existence of an Equivalent Relation between Heat and the Ordinary Forms of Mechanical powers* Philosophical Magazine vol.27 p.205-207 (1845).
*) **Julius Robert Mayer** *Die organische Bewegung in ihrem Zusammenhange mit dem Stoffwechsel – Ein Beitrag zur Naturkunde (The motions of organisms and their relation to metabolism. An essay in natural science)* Heilbronn, Dechsler (1845).
Traduit en français par LouisPérard 1872 (voir ci-dessous).
*) **Jales Prescott Joule** *On the Mechanical Equivalent of Heat* Philosophical Transactions of the Royal Society vol.140 p.61-82 (1850).
*) **Rudolf Clausius** *Ueber die bewegende Kreft der Wärme un die Gesetze welche sich daraus für die Warmelehre silbst ableiten massen* Annalen der Physik 1850 vol.79 p.368-397, p.500-524.
Traduit en français par F. Folie 1868 (vois ci-dessous).
*) **Gustave-Adolphe Hirn** *Théorique mécanique de la chaleur* (Gauthier-Villars 1865 (2ème édition)).
*) **François Folie** *Sur la force motrice de la chaleur et les lois qui s'en déduisent (…)* (dans *Théorie mécanique de la chaleur par R. Clausius* p.17-84 Mémoire I, Eugène Lacroix, Paris 1868).
*) **Louis Pérard** *Mémoire sur le mouvement organique dans ses rapports avec la nutrition par le Dr julius-Robert Mayer* Masson, Paris (1872).
*) **John Tyndall** *La chaleur, mode de mouvement* (Gauthier-Villars 1874 (2ème édition française traduite de la 4ème édition anglaise)).
*) **Jules Moutier** *La Thermodynamique et ses principales applications* (Gauthier-Villars 1885).
*) **Jules Jamin** *Cours de physique de l'Ecole Polytechnique. Tome 2 fasc.3 Théorie mécanique de la chaleur* (Gauthiers-Villars 1886).

Notes.

(1). Né en Amérique, mais fidèle à la couronne d'Angleterre, Benjamin Thomson, physicien, chimiste et homme politique, gagna l'Europe après le Traité de Paris signant l'indépendance des Etats-Unis. Il fut anobli, devenant comte de Rumford, et s'installa à Munich où son protecteur, l'électeur de Bavière, le nomma responsable de l'arsenal de Munich. Plus tard, il vécut à Paris où il épousa la veuve de Lavoisier. On trouvera un résumé de son article de 1798 dans la traduction française de Tyndall 1874 p.53 et sq.
(2). Pérard 1872 Introduction p.vi.
(3). Hirn 1865 p.58-62.
(4). Dans un article du *Philosophical Magazine* de 1855 (4ème série volume IX p.523), William Thomson emploie le terme *total mechanical nergy* pour désigner la fonction *U* de Clausius.