1.4. Chaleur.

Sommaire.

1. La naissance du concept de chaleur.
2. Le concept de chaleur spécifique.
3. Le concept de chaleur latente.
4. Mesurabilité d'une quantité de chaleur.
5. Les premières méthodes de mesure en calorimétrie.
6. Les hypothèses sur la nature de la chaleur.
7. Les contradictions du concept de calorique.
Résumé.
Annexe 1. Le calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace (1780).

1. La naissance du concept de chaleur.

C'est une constatation facile à faire: prenons un verre d'eau froide et un verre d'eau chaude et mélangeons-les dans une casserolle: on obtient de l'eau à une température intermédiaire. Bien avant le milieu du XVIIIème siècle, on savait que deux volumes identiques d'eau à deux températures différentes donnaient, une fois mélangés, de l'eau à une température à mi-chemin entre les deux températures initiales. De même, deux volumes d'eau chaude et un volume d'eau froide vont donner trois volumes à une température au tiers de l'écart initial. Bien entendu, les écarts mesurés ne sont pas dans des proportions entières rigoureuses, et sont dépendants de l'échelle de température adoptée. Mais en gros, la température d'équilibre est la moyenne des températures initiales pondérées par les quantités d'eau.

Mais que se passe-t-il lorsqu'on refait l'expérience avec deux liquides de nature différente ? C'est ce qu'ont fait dans les années 1730 Hermann Boerhaave et Gabriel Fahrenheit en mélangeant de l'eau et du mercure pris à des températures différentes(1). Là aussi, la température d'équilibre est intermédiaire, mais avec une pondération liée à la fois aux quantités et à la nature des liquides.

Ces premières expériences ont conduit à l'idée que "quelque chose" passait du corps chaud au corps froid.

2. Le concept de chaleur spécifique.

Joseph Black (1728-1799) était professeur de chimie à Glasgow puis à l'université d'Edimbourg. Ses *Lectures*, rendant compte de ses travaux, ont été publiés en 1803 après sa mort, mais elles étaient largement diffusées bien avant. Black a identifié des caractéristiques fondamentales de la chaleur. Dès 1760, il a repris une analyse des mesures expérimentales de Fahrenheit qui a renouvelé profondément le concept de chaleur et stimulé l'intérêt des mesures calorimétriques.

La chaleur, que Black désigne sous le nom de calorique, apparaît comme une grandeur conservative qui s'échange entre les corps qui s'échauffent ou se refroidissent lorsqu'ils tendent vers leur équilibre thermique mutuel. Le calorique est la quantité de chaleur contenue dans chaque corps, la température s'identifianrt à la densité de chaleur. Le calorique gagné lors d'un échauffement ou perdu lors d'un refroidissment est égal $C\ \Delta T$ où ΔT est l'écart de température et C une grandeur liée au corps, dite sa capacité calorifique (*heat capacity*). La capacité C est elle-même proportionnelle à la masse m du corps: on a donc $C = mc$ où le coefficient de proportionnalité c est une propriété intrinsèque du corps qu'on appelle sa chaleur spécifique après avoir été désignée par les termes successifs *affinity for heat*, puis *faculty of receiving heat* et enfin *specific heat*(2).

Les mesures calorimétriques aboutissant à la détermination des chaleurs massiques furent d'abord opérées en mélangeant des liquides par Black et ses collègues Irvine et Crawford. Puis Wilcke (professeur à Stockholm) les étendit aux métaux(3). Enfin Crawford tenta des expériences avec des mélanges entrant en réaction chimique, mais il dut procéder à des corrections difficiles(4).

Les physiciens français Lavoisier et Laplace ont fait à leur tour des mesures de chaleur massique pour de nombreuses substances et ont ont découvert que les chaleurs spécifiques des différents corps ne sont pas des constantes, mais varient avec la température(5).

3. Le concept de chaleur latente.

On doit à Black dès 1761 une autre révolution conceptuelle concernant les changements d'état. Avant lui, on savait que des mélanges d'eau et de glace, ou d'eau et de vapeur déterminaient des points fixes de température, ce phénomène constituant, on le sait, la base de la thermométrie. Mais l'idée courante était qu'un peu d'eau chaude supplémentaire sur la glace faisait définitivement fondre celle-ci et que la température de l'eau commençait à monter. Or Black montra qu'un mélange d'eau chaude (à 78°) avec de la glace faisait fondre une partie de celle-ci, mais que tant qu'il en restait, l'eau liquide produite en présence de la glace restait à la même température de 0°. Ce type d'expérience poussa Black à introduire le concept de calorique latent, ce terme sigifiant que le calorique ainsi identifié n'était pas décelé par la température[6]. En 1757, Black avait fait des constatations analogues avec la vaporisation[7].

4. Mesurabilité d'une quantité de chaleur.

Pour réaliser des opérations telles que l'échauffement d'un corps, la vaporisation d'un liquide, la fusion d'un solide, on peut brûler une certaine quantité de charbon. Une quantité double de charbon permettra l'échauffement d'un corps de nature identique mais deux fois plus pesant, ou bien une quantité double de liquide vaporisé, etc. Les travaux présentés précédemment conduisent clairement à l'identification d'une grandeur, la quantité de chaleur, qui s'échange entre les différents corps. Black considérait que la source de chaleur était issue de la combustion et supposée uniforme[8]. Cette grandeur peut s'assimiler aussi bien à une quantité de charbon brûlé ou à une quantité de glace fondue avec le calorimètre à glace (voir paragraphe suivant). La mesure des quantités de chaleur est la calorimétrie: cette discipline n'a évidemment de sens que si l'on fait l'hypothèse que la quantité de chaleur absorbée par un corps lors d'une gransformation est égale à celle dégagée par ce même corps lors de la transformation inverse si elle est possible.

Nous reviendrons plus loin sur les diverses théories qui furent avancées pour expliquer la nature de la chaleur, mais notons ici que cette grandeur peut être évaluée sans avoir une idée précise de sa nature. Les nombreuses données expérimentales rassemblées par les physiciens et rappelées ci-dessus justifient le principe de la mesurabilité de la quantité de chaleur., Dans ces conditions, la mesure de la quantité de chaleur absorbée ou fournie par un corps durant une certaine transformation nécessite la définition d'une unité. Ainsi, Lavoisier et Laplace avaient choisi comme unité la quantité de chaleur nécessaire pour faire fondre un kilogramme de glace[9].

L'unité qui a fini par être adoptée universellement est la calorie, basée sur la chaleur spécifique de l'eau. La calorie fut d'abord définie comme la quantité de chaleur à fournir à un kilogramme d'eau à 0°C pour l'élever d'un degré centigrade. Plus tard, on précisa davantage les conditions (eau distillée), et on passa du kilogramme au gramme: d'où le terme de *grande calorie* pour définir la quantité basée sur le kilogramme: une grande calorie étant alors synonyme de kilocalorie. Aujourd'hui, la calorie est définie comme la chaleur à fournir pour fare passer un gramme d'eau pure de 14.5°C à 15.5 °C (sous pression atmosphérique).

5. Les premières méthodes de mesure en calorimétrie.

Le principe du calorimètre à glace est de refroidir un corps en le plongeant dans une enceinte entourée de glace. Le corps fournit de la chaleur à la glace qui fond, l'eau formée étant récoltée dans un récipient adéquat. L'écoulement cesse dès que le corps s'est refroidi jusqu'à la température de 0°C. Il n'y a plus qu'à peser l'eau récoltée. Utilisé pour la première fois par le Suédois Wilcke, ce dispositif a été amélioré par Lavoisier et Laplace (Annexe 1). Relevant préalablement de combien de degrés un certain poids de glace fondue peut élever un même poids d'eau, le dispositif permet de calculer la chaleur spécifique de matériaux solides. Ils ont aussi des méthodes pour les liquides et les gaz, ainsi que pour les combinaisons. Leurs travaux leur ont permis de constituer une abondante base de mesures. Plus tard, Hershell et surtout Bunsen se sont appliqués à résoudre diverses difficultés engendrant des incertitudes.

Une autre méthode de la calorimétrie a été celle des mélanges. Deux corps de même poids mais de nature différente, l'un froid, l'autre chaud, convergent vers une température d'équilibre non égale à la moyenne des deux températures initiales. Si l'un des corps est de l'eau, et si on admet la constance des chaleurs spécifiques, on en déduit la chaleur spécifique de l'autre corps, celle de l'eau étant prise égale à l'unité.

6. Les hypothèses sur la nature de la chaleur.

Dans ses *Elementia chemiae* publiés en 1732, Hermann Boerhaave expose une conception du feu qui influencera les chimistes et les physiciens tout au long du XVIIIème siècle. Selon lui,le feu est formé de particules en mouvement incessant qui fait vibrer les particules de la matière proprement dite, phénomène qui donne la sensation de chaleur[10].

Dans les années 1770 émerge l'idée que les particules de chaleur se repoussent mutuellement et sont attirées par les particules de la matière ordinaire[11]. Les physiciens étaient partagés entre deux hypothèses sur la nature de la chaleur. Pour les uns, la chaleur était un fluide impondérable qui pénètre dans les corps. D'autres invoquaient des mouvements incessants des molécules constituant les corps: la chaleur est dans ce cas égale à la somme des produits de la masse de chaque molécule par le carré de sa vitesse. Comme le fait remarquer Lavoisier, qui donne sa faveur à l'hypothèse du fluide calorique, les deux théories s'accordent sur la conservation de la chaleur, qu'elle soit fluide calorique ou force vive.

Le calorique explique, selon Lavoisier (créateur du mot dans son *Traité Elémentaire de Chimie* 1789), les changements d'état de la matière. A l'état solide, les forces attractives entre molécules dominent, donc elles adhèrent entre elles. A l'état liquide, il y a dissolution du corps par le calorique dont les forces répulsives s'opposent aux forces attractives de la matière. A l'état gazeux, les forces répulsives écarteraient indéfiniment les molécules (pondérables) s'il n'y avait pas la pesanteur. Mais il est difficile d'expliquer pourquoi certains corps se contractent avec une augmentation de température l'(eau entre 0°C et 4°C).

La conception du fluide calorique, défendue par les grands noms de la science du début du XIXème siècle (Laplace, Berthollet, etc) expliquait sa conservativité apparente dans bien des cas (en fait, lorsque les rapports entre les corps sont purement thermiques), et s'accordait bien avec les conceptions nouvelles relatives aux fluides électriques.

Plus tard, Fresnel (1816) ouvre une voie nouvelle basé sur l'hypothèse de l'éther, un milieu impondérable en mouvement vibratoire, hypothèse reprise par Ampère (1830) qui voit l'agitation moléculaire, responsable de la chaleur, provoquée par les vibrations de l'éther.

7. Contradictions liées au concept de calorique.

La théorie du calorique ne parvenait pas à expliquer convenablement un phénomène pourtant très ordinare: lorsqu'on frotte ou qu'on percute deux matériaux solides, ils s'échauffent tous les deux.

En 1798, le comte Rumford, qui dirigeait le forage des canons à l'arsenal de Munich, se rendit compte que la production de chaleur était inépuisable, et ça ne pouvait pas s'expliquer par l'existence d'un fluide calorique. Rumford avança l'idée que la chaleur était en fait du mouvement. Il eut même l'idée d'un équivalent entre travail et chaleur.

En 1799, Davy publie des travaux où il montre que la fusion de deux morceaux de glace frottés l'un contre l'autre ne saurait s'expliquer par l'existence du calorique. Il finit par élaborer une théorie (1812) expliquant que la chaleur est due aux mouvements des particules de la matière soumises à des forces attractives et répulsives.

Les travaux de Rumford et de Davy n'empêchèrent pas la théorie du calorique de prospérer encore quelques décennies. Mais à terme, on dut conclure que chaleur et travail étaient deux formes de transfert d'une grandeur conservative, l'énergie.

Résumé.

1. Dès le XVIIIème siècle, des physiciens ont conclu que "quelque chose" passait d'un corps chaud à un corps froid, avec l'effet de conduire à une température commune intermédiaire.
2. Dans la dernière partie du XVIIIème siècle, la chaleur massique, propriété spécifique de chaque corps, a été mise en évidence et mesurée (Black, Lavoisier, Laplace).
3. Une autre propriété des corps, liée au passage d'un état à un autre (fusion, vaporisation), la chaleur latente, a été mise en évidence et mesurée.
4. On a compris que les phénomènes de changement de température ou d'état étaient liés au transfert entre les corps d'une grandeur mesurable, la quantité de chaleur appelée d'abord calorique. La définition de l'unité classique de cette grandeur, la calorie, basée sur l'échauffement d'une masse d'eau, a connu des évolutions.
5. Le calorimètre à glace est le dispositif inventé par Lavoisier et Laplace pour mesurer les quantités de chaleur.
6. Au début du XIXème siècle, deux théories divisent les physiciens pour expliquer la nature de la chaleur: fluide pondérable (théorie majoritaire du calorique) ou mouvement particulaire.
7. La théorie du calorique n'explique pas pourquoi deux corps frottés s'échauffent mutuellement. On finira par comprendre que les échanges calorifiques et mécaniques sont deux modes d'échanges d'une grandeur conservative, l'énergie.

Annexe 1. Le calorimètre à glace de Lavoisier et Laplace (1780).

Publié dans les Mémoires de l'Académie Royale des Sciences de l'année 1780, le *Mémoire sur la chaleur* de Lavoisier et Laplace fait le point sur les récentes expériences des deux savants. Il se divise en quatre articles, le premier (p.355-373) comportant la description du calorimètre à glace, le second (p.373-380) présentant des résultats expérimentaux obtenus grâce à ce dispositif. Quelques réflexions théoriques figurent dans le troisième article tandis que le quatrième (p.393-408) est consacré à la combustion et la respiration.

En préalable à la description du dispositif expérimental (p.357-359), on trouve un commentaire sur les deux hypothèses qui partagent les physiciens de l'époque sur la nature de la chaleur. Pour les uns, la chaleur est *un fluide répandu dans toute la Nature & dont les corps sont plus ou moins pénétrés, à raison de leur température, & de leur disposition particuière à le retenir*. Pour d'autres, la chaleur n'est que *le résultat des mouvements insensibles des molécules de la matière*. Mais quelle que soit la nature profonde de la chaleur, *la quantité de chaleur libre reste toujours la même dans le simple mélange des corps*.

Puis les auteurs (p.361-362) développent les notions de capacités de chaleur ou chaleurs spécifiques des corps, *rapports des quantités de chaleur nécessaires pour élever d'un même nombre de degrés leur température à égalité de masse*. Dans ces conditions, on prend pour unité la quantité de chaleur qui élève une livre d'eau de un degré. Les chaleurs spécifiques des corps sont elles-mêmes un peu dépendantes de la température.

Après avoit posé quelques relations générales simples, les auteurs décrivent leur dispositif expérimental, qui est un calorimètre à glace (p.364-365). Il consiste à enfermer le corps chaud à l'intérieur d'une cavité creusée dans une sphère de glace. L'enveloppe de glace maintenue à la température de la glace fondante isole la cavité intérieure de toute influence thermique de l'environnement extérieur. On recueille avec soin l'eau issue de la fusion de la couche interne de la glace dont on sait qu'elle n'est provoquée que par le refroidissement du corps chaud placé à l'intérieur. D'abord appliqué à des corps solides, le dispositif est étendu (p.365-366) à la détermination des chaleurs massiques de liquides ainsi que de diverses combinaisons (solutions salines, etc), et même des gaz, bien que ce soit plus compliqué (p.368).

L'article I se termine par des considérations sur la façon de fabriquer le dispositif et de régler liverses difficultés pratiques (p.369-373).

L'article II présente une base de résultats obtenus pour diverses substances. Il est précisé que les chaleurs spécifiques sont rapportées à celle de l'eau prise pour unité. Les auteurs rappellent que la fusion d'une livre de glace fait monter de 60 degrés une livre d'eau. (*p.360, les auteurs semblent utiliser une graduation de 80 degrés entre la glace fondante et l'eau bouillante: thermomètre de Réaumur ?*). On trouve p.374 un premier tableau de résultats pour une douzaine de substances, puis un compte-rendu assez disparate de diverses expériences de calorimétrie.

Bibliographie.

*) **Hermann Boerhaave** *Elementia chemiae* (Leyde 1732).
*) **Antoine Lavoisier, Pierre-Simon de Laplace** *Mémoire sur la chaleur* (Mémoires de l'Académie des Sciences 1780 p.355-408).
*) **Antoine Lavoisier** *Traité élémentaire de chimie* (Cuchet, Paris 1789).
*) **Joseph Black** *Lectures on the elements of Chemistry* (Edinburgh 1803).
*) **James Clerk Maxwell** *Traité de la chaleur* (Tignol, Paris 1891 (traduction française de la 8ème édition anglaise de 1886)).
*) **Laszlo Tisza** *Generalized Thermodynamics* (The MIT Press 1966).
*) **Robert Locqueneux** *Préhistoire & Histoire de la thermodynamique classique* (Société Française d'Histoire des Sciences et des Techniques 1996).

Notes.

(1) Tisza 1969 p.9-10.
(2) Tisza 1969 p.10-11.
(3) Locqueneux 1996 p.33-34.
(4) *ibid* p.34.
(5) Lavoisier et Laplace 1780 p.361.
(6) Locqueneux 1996 p.31-32.
(7) Maxwell 1891 p.92.
(8) Maxwell 1891 p.76.
(9) Maxwell 1891 p.72.
(10) Locqueneux 1996 p.35.
(11) *ibid* p.38.