

## 1.4. Echanges thermiques.

### A dépouiller.

Généralités. [Poincaré 1908 2][Tisza 1966 paper 1/1.1-3][Souhay 1961 1/B][Maxwell 1891 p.11C-18z]

Théorie du calorique. [Poincaré 1908 p.16 §14, p.27 §28][Locqueneux 1996 v p.91-96, ix p.181 prologue][Tyndall 1874 p.91C-96z]

Théorie de Fourier. [Tait 1870 p.14][? Jamin 1886 fasc.3 p.167-200][Maxwell 1891 xviii][Truesdell 1980 4]

Chaleur. [Clausius 1869 Mém.XIV][Moutier 1885 v/iv][Jamin 1886 fasc.2 i][Maxwell 1891 i/3-4; iii][Poincaré 1908 p.19 §18-20][Duhem 1911 iv][Bridgman 1943 p.19][Planck 1945 i/i][Bruhat 1962 6-8][Boccara 1968 i/iv][Karapétiantz 1978 i/1/2/3][Schaum 1978 1/4][Truesdell 1980 p.271 9/G/α][Locqueneux 1996 p.38 2/2-3][Moutier 1885 iii, x/i-iii; xix][Jamin 1886 fasc.2 ii p.33-42]

\*) Unités de chaleur. [Jamin 1886 fasc.3 ii p.47][Souhay 1961 2/A/3][Joyal 1965 p.18 §12-13]

### 00. Issu du chapitre Genèse.

Pour mieux comprendre la portée de l'apport de Carnot à la science, il faut revenir en arrière. La mécanique montre qu'on peut fournir du travail en utilisant ... du travail. C'est la transformation du travail, opérée par des dispositifs purement mécaniques. Mais on peut aussi obtenir du travail en utilisant de la chaleur par des dispositifs comme les machines à vapeur et plus généralement les machines thermiques.

Les premières machines à vapeur opérationnelles ont été construites par James Watt dans les années 1760. Le principe est d'utiliser la force d'expansion d'un fluide caloporteur chauffé par une chaudière à vapeur d'eau. Un système de refroidissement assure une phase de compression. Un jeu de pistons permet d'entretenir un fonctionnement cyclique.

Mais l'intrusion de la chaleur dans la production du travail sort du cadre de la mécanique. Ce sont les travaux de Lavoisier et Laplace (1783 *Mémoire sur la chaleur*) qui donnent définitivement à la chaleur son statut de concept physique. Pour eux, la chaleur est un fluide, le calorique, qui se transmet de corps en corps, allant du chaud vers le froid. Cette aspect conceptuel précis sera abandonné plus tard, mais leurs déterminations des chaleurs massiques et latentes des différents corps constituent la base des calculs calorimétriques pour estimer les quantités de chaleur transférées d'un corps chaud vers un corps froid.

### 0. Anciennes théories sur le feu et la chaleur.

Hermann Boerhaave (1732) soutenait que le feu est formé de particules en mouvement incessant qui provoquent des vibrations des particules de la matière pondérable ordinaire et que ce sont ces vibrations qui sont cause de la sensation de chaleur. Boerhaave et Fahrenheit ont jeté les bases de la calorimétrie en constatant que lorsqu'on mélange deux fluides (eau et mercure) initialement à des températures différentes, la température d'équilibre s'établit à une valeur intermédiaire sur la base d'une pondération par les volumes initiaux des deux fluides. Cela revient à trouver une température intermédiaire dont la valeur est plus ou moins donnée par la relation

$$t = (V_1 t_1 + V_2 T_2) / (V_1 + V_2)$$

Bryan Higgins (1775) fait l'hypothèse de l'élasticité du fluide calorique due aux répulsions mutuelles des particules de feu qui le constituent.

William Cleghorn (1779) suppose lui aussi que les particules de chaleur se repoussent mutuellement et sont diversement attirées par la matière pondérable ordinaire. Lavoisier (1789) développe une théorie voisine.

## 1. Théories de Black et de l'école écossaise.

Joseph Black enseigna la chimie à Glasgow (1760-1765) puis à l'université d'Edinburgh (Ecosse). Ses travaux (publiés en 1803, mais largement diffusés avant) l'ont conduit à bien identifier des caractéristiques fondamentales de la chaleur.

Black (1762) observa que le changement d'état d'un corps mettait en jeu des quantités de chaleur importantes. Il rapporte une expérience où il mélange une quantité d'eau à 78° avec une quantité de poids égal de glace à 0° et constate qu'il obtient de l'eau liquide à 0°. Il en déduit que la fonte d'une certaine masse de glace absorbe le calorique perdu par une même masse d'eau qui passe de 78° à 0°. Il fit des constatations de même nature avec la vaporisation d'un liquide.

Ces découvertes remettaient en cause l'opinion qui prévalait jusqu'alors, à savoir qu'une fois parvenu au point de fusion, un corps solide devenait liquide par l'addition d'une petite quantité de calorique et il redevenait solide si on lui enlevait une petite quantité de calorique. Il introduisit en 1761 le concept de calorique latent défini par la quantité de calorique qui occasionne la fusion d'un corps et dont la présence n'est pas attestée par le thermomètre. Avec l'abandon ultérieur de la notion de calorique et l'avènement de la Thermodynamique Classique, ce concept devint naturellement celui de chaleur latente.

D'autre part, Black avait dès 1760 donné une analyse des résultats expérimentaux de Fahrenheit sur les mélanges de liquides de température différentes, attribuant les écarts constatés sur la température théorique d'équilibre à l'existence d'une propriété propre à chaque substance. L'échange de chaleur entre deux corps prenait ainsi la forme suivante

$$m_1 c_1 \Delta t_1 = m_2 c_2 \Delta t_2$$

A la suite de Black, son collaborateur Irvine, de 1765 à 1770, et Crawford (*Capacity of bodies for heat*) travaillèrent sur les mêmes sujets et retinrent, pour désigner le coefficient en question l'expression "capacité des corps pour le calorique". Wilcke, de Stockholm, préféra le terme "calorique spécifique", et Jean Hyacinthe de Magellan (1780) celui de "chaleur spécifique".

Wilcke étendit l'expérimentation aux métaux, plongeant un échantillon du corps solide chauffé à une certaine température dans un récipient d'eau à 0°. Dans toutes ces expériences, la capacité calorique de l'eau était prise égale à l'unité.

Contrairement à Black qui admettait que le changement d'état pouvait être une combinaison de type chimique entre le fluide calorique et la matière ordinaire, Irvine pensait que la chaleur latente était l'effet d'une brusque modification de la capacité calorifique lors du changement d'état. Il considère que la température du zéro absolu correspond à la situation où le corps est totalement dépourvu de calorique.

*(Locqueneux p.35D-38B décrit une méthode de calcul du zéro absolu utilisée par Irvine, Crawford, Dalton, Lavoisier, Laplace. Je ne la comprends pas très bien. Les résultats des auteurs diffèrent considérablement).*

\*) [Bruhat 1962 p.11A] (*vérifier que c'est pris en cpte dans la biblio "1962Bruhat*) C'est Black au XVIIIème s qui a différencié les concepts de température et de chaleur.

## **2. Laplace et Lavoisier.**

Lavoisier (1789) nomme "calorique" le fluide réputé impondérable et indestructible qu'est la chaleur. Avec Laplace, ils ont découvert que les chaleurs spécifiques des différents corps ne sont pas des constantes, mais varient avec la température.

## **3. Biot.**

Biot (1816, p.20) retient le mot *chaleur* pour désigner la sensation ou le mode d'action sur nos organes ou sur les objets d'un principe général qu'il désigne sous le terme de *calorique*. Mais les effets de chaleur exercés par le calorique présentent différents degrés d'énergie selon les conditions. Biot appelle ces degrés les *températures*. Il résume tout cela dans la phrase suivante (p.21):

Le calorique ne sera pour nous que la cause inconnue de la sensation de chaleur, et le mot de température n'exprimera que les diverses énergies de son action.

Il revient (p.21) sur les trois principales théories en cours du calorique:

1. le calorique est doué de propriétés matérielles (opinion majoritaire);
2. le calorique s'explique par des vibrations dans les particules des corps (opinion minoritaire);
3. on se borne à admettre les principes communs des caloriques (opinion marginale).

## **6. L'espace d'états d'un système simple.**

Considérons un système thermodynamique simple où on a fixé les valeurs de ses grandeurs extensives mécaniques et matérielles. Isolons-le à la fois mécaniquement et matériellement. Dans la mesure où on n'a pas postulé la conservativité de ces grandeurs, celles-ci peuvent bien entendu varier lors d'un processus fermé mécaniquement isolé. Mais admettons que ces grandeurs soient effectivement conservatives. Nous savons qu'une action purement thermique va faire évoluer le système en le chauffant ou en le refroidissant, ou bien en y générant des transformations de phase. Nous voyons que l'état du système ne saurait être complètement défini par la donnée des seules grandeurs extensives mécaniques et matérielles. Il faut y ajouter d'autres grandeurs.

Nous postulons qu'en plus des grandeurs extensives mécaniques et matérielles, il faut un et un seul paramètre supplémentaire indépendant pour définir complètement l'état d'un système. Ainsi, s'il y a  $m$  grandeurs mécaniques indépendantes et  $n$  espèces, l'espace des états est de dimension  $m+n+1$ .

## **7. Action thermique sur un système thermodynamique.**

Les actions thermiques présentent un certain parallélisme avec les actions mécaniques. Un échange de chaleur s'effectue parce qu'il y a un écart de température: cette grandeur joue ici un rôle analogue à celui de la pression dans les exemples précédents. De même qu'il faut que la pression interne soit égale à la pression extérieure pour qu'il y ait équilibre mécanique d'un système hydrostatique, il faut que la température interne soit égale à la température extérieure pour qu'il y ait équilibre thermique. Enfin, un système reçoit ou perd de la chaleur par l'intermédiaire de sources thermiques.

Mais les échanges de type thermique présentent avec les échanges de type mécanique des différences fondamentales qui sont à la base de la Thermodynamique.

Il apparaît en premier lieu qu'il existe une et une seule nature physique du paramètre intensif extérieur attaché à une source thermique: ce paramètre est une température. Pour le moment, nous avons défini la température comme une échelle, et nous nous tenons à cette définition. En d'autres termes, on sait mesurer une différence de température, mais en aucun cas la température d'un milieu.

La notion de chaleur s'est définitivement distinguée de celle de température à partir du moment où on a su mesurer une quantité de chaleur. C'est ce qu'on fait Lavoisier et Laplace à la fin du XVIIIème siècle, évaluant une quantité de chaleur par l'élévation d'un certain nombre de degrés de température d'une certaine masse d'un certain constituant. La chaleur avait désormais statut de grandeur physique avec ses propres unités. Ces savants et leurs successeurs durant des décennies pensaient que la chaleur, ou le calorique, était un fluide particulier qui passait d'un corps à l'autre, lui conférant ainsi une nature conservative. Mais les théories construites autour de la notion de fluide calorique n'apportaient pas d'explication satisfaisante à l'expérience et furent définitivement abandonnées au profit des lois d'équivalence entre le travail et la chaleur.

D'où les propositions:

**7a. Postulat des paramètres intensifs thermiques.** Il existe un ensemble de paramètres intensifs dits paramètres intensifs *thermiques*, tous homogènes à une température.

**7b. Définitions.** Les sources associées à un paramètre intensif thermique sont appelées des sources thermiques. Les actions élémentaires produites par ces sources sont dites actions élémentaires thermiques.

**7c. Principe de réaction thermique.** On considère un système thermodynamique placé dans un certain état, un paramètre thermique intensif de valeur  $\theta$  et une source thermique associée à ce paramètre de valeur  $\theta_{\text{ext}}$ . Alors, toute action élémentaire thermique de la source vérifie la relation

$$(\theta_{\text{ext}} - \theta) \delta Q \geq 0$$

Le terme  $\delta Q$  s'appelle la chaleur élémentaire fournie par la source au système.

Le principe apporte donc une restriction sur la variation du système lorsque  $\theta_{\text{ext}}$  est différent de  $\theta$  en disant que dans ce cas, la chaleur élémentaire fournie au système est du même signe que  $(\theta_{\text{ext}} - \theta)$  ou bien est nul. En cas d'égalité entre  $\theta_{\text{ext}}$  et  $\theta$ , le principe n'apporte aucune restriction.

**7d. Définition de l'isolation thermique ou adiabaticité.** Un processus réalisable est dit isolé thermiquement ou adiabatique lorsqu'il est réalisé sans source thermique.

**7e. Définition des transformations polythermes.** Une transformation  $n$ -therme est une transformation réalisable par un ensemble de sources comprenant uniquement des sources mécaniques et  $n$  températures distinctes de sources thermiques, sachant qu'une température pour laquelle le bilan de transfert de chaleur est nul n'est pas comptée.

\*) [Karapétiantz 78, II.2.] (à vérifier) La chaleur reçue et la chaleur cédée à tout stade de la transformation se compensent mutuellement.

### **7a. Action thermique sur un système de Carnot - old.**

Nous pourrions développer une axiomatique où nous considérerions les températures frontalières comme des paramètres d'état du système. L'inconvénient d'une telle conception est que lorsqu'on passe d'une situation d'absence de contact thermique à une situation de contact thermique, cette température frontalière prend immédiatement la valeur de la source. Or, au moment précis de la mise en contact, l'état interne du système n'a pas encore changé. C'est pourquoi on préfère assimiler le contact thermique à une liaison différentielle. On peut exprimer les situations d'absence et de présence d'un contact thermique de la façon suivante

1. Il existe une forme différentielle  $\delta Q_f$  associée à une frontière thermique du système.

2. Il existe une famille de formes différentielles  $\delta A_f(\theta)$  dépendant d'un paramètre  $\theta$  homogène à une température associée à la frontière thermique.

3. L'absence de contact thermique à la frontière considérée s'exprime par la liaison

$$\delta Q_f = 0$$

4. La présence d'un contact thermique de température  $T$  s'exprime par la liaison

$$\delta A_f(T) = 0$$

Rassemblons ce qui vient d'être vu sous forme axiomatique.

**5. Postulat des zones de contact thermique.** A tout système de Carnot est associé un ensemble dont les éléments sont appelés frontières thermiques.

**5a. Postulat des chaleurs élémentaires partielles reçues.** A toute frontière thermique est associée une forme différentielle homogène à une chaleur et appelée chaleur élémentaire partielle reçue par le système.

**5b. Définition de la chaleur élémentaire reçue.** La chaleur élémentaire reçue est la forme différentielle somme de toutes les chaleurs élémentaires partielles reçues.

**5c. Postulat des liaisons thermiques.** A toute frontière thermique est associée une famille de formes différentielles  $\delta A_f(\theta)$  dépendant d'un paramètre  $\theta$  homogène à une température.

**6. Définition d'une transformation à frontière adiabatique.** Une transformation est dite adiabatique pour une frontière thermique  $f$  de chaleur élémentaire partielle reçue  $\delta Q_f$  lorsqu'elle est conditionnée par la liaison  $\delta Q_f = 0$ .

**6a. Définition d'une transformation adiabatique.** Une transformation est dite adiabatique lorsque toutes ses frontières sont adiabatiques.

**7. Définition d'une transformation à contact thermique.** Une transformation est à contact thermique à la température  $T$  pour une frontière thermique  $f$  lorsqu'elle est conditionnée par la liaison  $\delta A_f(T) = 0$ .

### **7b. Action thermique sur un système simple.**

[Hirn 1865 p.76A-82A]

Une action élémentaire simple de type thermique est entièrement définie par

- la donnée d'un élément différentiel de chaleur  $\delta Q_{\text{ext}}$ ;
- la donnée d'une valeur de température  $T_{\text{ext}}$ .

Elle a pour conséquence de faire évoluer le système de l'état initial  $\varepsilon$  à l'état  $\varepsilon + d\varepsilon$ . On a

- chaleur reçue par le système:  $\delta Q = \delta Q_{\text{ext}}$

### **8. Transformations polythermes.**

Les systèmes que nous décrit Carnot fonctionnent toujours en cycle ditherme, c'est-à-dire en relation avec deux sources de température différente, une chaude et une froide. Avant d'aller plus en avant, quelques définitions vont nous être utiles. Comment devons-nous définir une transformation ditherme, ou monotherme, ou de façon plus générale n-therme ? L'utilisation que Carnot fait de ses cycles dithermes signifie très clairement que le corps que nous voulons modéliser par notre système présente dans une partie du cycle un contact thermique à une certaine température et dans une autre partie du cycle un contact thermique à une température plus froide. Une transformation à contact thermique de température  $T$  apparaît alors comme une transformation passant par un état où au moins une température frontalière a la valeur  $T$  et pour laquelle la chaleur élémentaire partielle reçue n'est pas nulle. Autrement dit, c'est une transformation telle qu'à un moment donné le système échange de la chaleur avec une source à température  $T$ .

Remarque. Il n'est nul besoin de faire des hypothèses restrictives sur le fait qu'une telle transformation peut être réalisée par une ou plusieurs températures frontalières, successivement ou simultanément.

La définition qui précède permet de définir ce qu'on pourrait appeler l'ensemble polytherme d'une transformation dont chaque élément est une température  $T$  telle que la transformation est à contact thermique de température  $T$ . Il en découle des définitions évidentes des transformations athermes, monothermes, dithermes ou n-thermes.

**9. Définition de l'ensemble polytherme d'une transformation élémentaire.** C'est l'ensemble des températures  $T$  pour lesquelles il existe une frontière thermique telle que son contact soit à température  $T$  et que la chaleur élémentaire partielle reçue correspondante ne soit pas nulle.

**9a. Définition de l'ensemble polytherme d'une transformation.** C'est l'union des ensembles polythermes des transformations élémentaires dont est constituée la transformation considérée.

**9a. Définition d'une transformation atherme.** C'est une transformation dont l'ensemble polytherme est vide.

**9b. Définition d'une transformation monotherme.** C'est une transformation dont l'ensemble polytherme ne contient qu'un élément.

**9c. Définition d'une transformation ditherme.** C'est une transformation dont l'ensemble polytherme contient deux éléments.

**10. Définition de la chaleur reçue d'une source à température  $T$ .** C'est le résultat de l'intégration de chaque chaleur élémentaire partielle sur les parties de la transformation où il y a contact thermique à la température  $T$ .

Voici une proposition qui a rang d'axiome, mais qui est peut-être démontrable (?).

**11. Axiome des transformations athermes.** Il y a équivalence entre les transformations athermes et les transformations adiabatiques.

### **Bibliographie primaire**

(\*) **Herman Boerhaave** *Elementa chemiae* (Leyde 1732).

(\*) **William Cleghorn** *De igne* (1779).

(\*) **Jean Hyacinthe de Magellan** *Essai sur le feu* (Londres 1780 (rééd. Paris 1781)).

(\*) **Crawford** *Capacity of bodies for heat*.

(\*) **A. L. Lavoisier** *Traité élémentaire de Chimie* 2 vol. (Paris 1789).

(\*) **Joseph Black** *Lectures on the elements of Chemistry* (Ed. J. Robison, Edinburgh 1803).

### **Notes sur les références.**

\* Boerhaave (1732) =>  
[Tisza 1966 p.9][Locqueneux 1996 p.35, 302]

\* Cleghorn (1779) =>  
[Locqueneux 1996 p.38]

\* Magellan (1780) =>  
[Locqueneux 1996 p.32]

\* Crawford =>  
[Locqueneux 1996 p.33]

\* Lavoisier (1789) =>  
[Tisza 1966 p.12][Locqueneux 1996 p.38, 315]

\* Black (1803) =>  
[Locqueneux 1996 p.31, 32, 302]

## Lectures.

00. Issu du chapitre Genèse.

□

0. Anciennes théories sur le feu et la chaleur.

[Tisza 1966 p.9A-10B][Locqueneux 1996, p.35A, 38C-E]

1. Théorie de Black.

[Bruhat 1962 p.10chapeau][Tisza 1966 p.10C-11C][Locqueneux 1996, p.31C-34A]

2. Laplace et Lavoisier.

[Tisza 1966 p.11C, 12C][Locqueneux 1996, p.34B]

3. Biot.

[Biot 1816 p.19A-20C]

6. L'espace des états d'un système simple.

□

7. Action thermique sur un système thermodynamique.

[Bruhat 1962 p.77F][Brun, Martinot-Lagarde, Mathieu 1968 t.1 p.121D][Boccara 1968 p.45C][Haase p.9E]

7a. Action thermique sur un système de Carnot - old.

□

7b. Action thermique sur un système simple.

□

8. Transformations polythermes.

□

## Notes.

- \*) Lomonossov 1745-1746 [Karapétiantz p.33 II.1.chapeau, p.37A-D]: découverte de la nature réelle de la chaleur comme forme de mouvement des particules.
- \*) A. Sommerfield (1956) a formalisé le principe 0 (info. trouvée sur internet).
- \*) [Carnot 1824 p.46-47] Tableau des chaleurs spécifiques à pression constante résultant des expériences de Delaroche et Bérard.
- \*) [Carnot 1824 p.55] Travaux de Delaroche et Bérard sur le calorique spécifique de l'air (Annales de Chimie t.85 p.72, 224).
- \*) [Carnot 1824 p.59 n.1] Travaux de Gay-Lussac et Welter sur le calorique spécifique de l'air (Annales de physique et de chimie, juillet 1822 p.267).
- \*) [Carnot 1824 p.64 n.1] Travaux de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques (Annales de chimie et physique, février, mars, avril 1818).
- \*) [Carnot 1824 p.81C] L'unité de chaleur retenue par Carnot est la quantité de chaleur qui élève de 1° un kilogramme d'eau.
- \*) [Truesdell p.90 n.2C] Maxwell (Theory of Heat 1871, p.148) interprète incorrectement Carnot en confondant sa force élastique (dégagée par la chaleur) avec l'énergie.
- \*) [Carnot 1824 p.21 n.1] Carnot voit la chaleur et l'électricité comme des phénomènes dus au mouvement.
- \*) [Jamin t.2 fasc.3 p.2z] Lavoisier et Laplace (1780).
- \*) [Locqueneux 1996 p.258 § 1.3.3] La théorie du calorique. Elle a été abandonnée lorsqu'on a compris que la lumière avait une nature vibratoire, et donc qu'il devait en être de même pour la chaleur rayonnante.
- \*) [Tisza 1966 p.7B-8D] Deux vues de l'esprit: les frontières adiabatiques qui assurent l'indépendance thermique de deux milieux, les frontières diathermiques qui n'offrent aucune résistance à l'établissement de l'équilibre thermique entre deux milieux.
- \*) [Tisza 1966 p.12D] Le concept de chaleur de réaction apparut comme une extension naturelle de celui de chaleur latente.
- \*) [Suard, Praud, Praud 1977 p.177C] Notion d'équilibre thermique.
- \*) [Borel 1984 p.7 §1.2.4] Les parois conductrices permettent de réaliser plus ou moins rapidement l'équilibre thermique. Parfois le temps est très long. Cela permet d'imaginer le concept de paroi isolante. Un système limité par une paroi isolante est dit adiabate.
- \*) [Germain 73, t1, RIII.4.1] Définition. Deux systèmes simples fermés séparés par une paroi adiabatique sont dits en équilibre thermique si l'équilibre n'est pas modifié par le remplacement de la paroi adiabatique par une diathermane.
- \*) [Brun, Martinot-Lagarde, Mathieu 1968 t.1 p.121A-C] empérateure, écran thermique (couches de polystyrène expansé)