

La conciliation des deux principes de la Thermodynamique

(1845-1852)

par Jean-Paul MATHIEU,

Université Pierre-et-Marie-Curie

Esc. 22, 4, place Jussieu, 75230 Paris Cedex 05

Les deux principes fondamentaux de la Thermodynamique, celui de MAYER-JOULE et celui de CARNOT-CLAUSIUS, nous paraissent aujourd'hui complémentaires. Le premier affirme une équivalence quantitative, le second nie une équivalence qualitative ; l'un établit la conservation de l'énergie, l'autre sa dégradation ; l'un est un principe d'invariance, l'autre d'évolution. Or, lorsqu'on a confronté les premières expressions qu'on en a données après leurs découvertes, ils ont semblé inconciliables pendant quelque temps, avant de prendre leur forme définitive. Cette crise a duré moins d'une décade. Je me propose d'en retracer ici l'histoire et de suivre les tâtonnements qui ont permis de la résoudre.

Vers la fin du XVIII^e siècle, la conservation du travail (1) dans le fonctionnement des machines simples ayant été reconvenue précédemment, l'impossibilité du moteur perpétuel de première espèce est proclamée (2). LAGRANGE s'appuie sur ce principe dans sa démonstration du principe des travaux virtuels (3).

A la même époque, J. BLACK (4) distinguait les notions de quantité de chaleur (quantity of heat) et de température (intensity of heat). Il faisait des mesures calorimétriques correctes par la méthode des mélanges, et il interpréta ses résultats en admettant l'existence d'un fluide, le calorique (matter of heat or

(1) Le mot travail ne sera employé dans son acception scientifique qu'en 1826. La grandeur qu'il désigne est nommée force par DESCARTES, LEIBNIZ, MAYER, HELMHOLTZ, énergie par J. BERNOULLI, puissance par LAGRANGE, puissance motrice par CARNOT.

(2) En 1775, l'Académie Royale des Sciences refuse désormais d'examiner « aucune machine annoncée comme un mouvement perpétuel ».

(3) J.-L. LAGRANGE, Mécanique Analytique, Paris 1788, première partie, p. 16.

(4) D'après D. Mc KIE et V. HEATHCOTE, The discovery of specific and latent heats, London 1935.

caloric), contenu en plus ou moins grande quantité dans tout corps — ce que traduit le vocable capacité calorifique (capacity for heat) — et qui passe d'un corps à un autre en se conservant. Cette représentation simple des faits fut aussitôt adoptée. B. RUMFORD, puis H. DAVY (5) eurent beau démontrer qu'on peut créer de la chaleur en dépensant du travail par frottement et en déduire que la chaleur n'est pas une matière indestructible (6), on continua de croire au calorique.

Par ailleurs, l'invention du moteur à vapeur associait de façon empirique chaleur et travail. Les perfectionnements de cette machine, depuis la pompe primitive de NEWCOMEN, furent l'œuvre d'ingénieurs, principalement de WATT entre 1760 et 1800, et furent essentiellement de nature mécanique, sans que l'on s'occupât des relations quantitatives entre chaleur et travail mis en jeu, bien qu'on sût les mesurer en principe.

C'est S. CARNOT qui entreprit cette étude en 1824 (7). Pur théoricien, il pose la question de façon tout à fait générale (8). Il introduit dans ses raisonnements, à la base desquels il place l'impossibilité du moteur perpétuel, deux nouveautés essentielles : celle de cycle de transformations et celle — idéale — de réversibilité. Tout moteur thermique doit comprendre une source chaude à la température t_1 (foyer de la machine à vapeur) et une source froide à la température $t_2 < t_1$ (réfrigérant de la machine). CARNOT admet la conservation du calorique : la chute d'une quantité de chaleur Q_1 , fournie par la source chaude, depuis t_1 jusque t_2 fournit une quantité de travail W , comme peut le faire la chute d'une quantité d'eau d'un certain niveau à un niveau inférieur (1. c. (7) p. 28). Les conclusions de CARNOT relatives au fonctionnement d'une machine réversible (9) peuvent se résumer par la formule :

$$W/Q_1 = F(t_1, t_2) \quad [1]$$

(5) H. DAVY, Elements of Chemical Philosophy, London 1812, partie I, p. 94.

(6) B. RUMFORD, Royal Society, 25 janvier 1798 « *It is hardly necessary to add, that anything which any insulated body or system of bodies can continue to furnish without limitation cannot possibly be a material substance* ».

(7) S. CARNOT. — Réflexions sur la puissance motrice du feu, Paris 1824.

(8) « *Partout où il existe une différence de température, il peut y avoir production de puissance motrice* », 1. c. (7), p. 16.

(9) « *La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agents mis en œuvre pour la réaliser ; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique* », 1. c. (7), p. 38.



J.-P. JOULE.



R. MAYER.



S. CARNOT.



R. CLAUDIUS.

$F(t_1, t_2)$ est la fonction de CARNOT; il ne l'a pas explicitée. Lorsque CARNOT mourut en 1832, son travail n'avait trouvé d'écho

que chez CLAPEYRON (10) qui le prit pour base de ses recherches sur les chaleurs latentes.

En 1842, R. MAYER aborda un autre aspect des relations entre travail et chaleur. Il part de considérations physiologiques qualitatives : la production de chaleur qui permet à la température des organismes supérieurs de se maintenir constante provient, on le savait, de la combustion des aliments. Si cet organisme travaille, il consomme plus d'aliments. Il doit donc exister un lien entre chaleur animale et travail. Ces idées trop peu nettes ne purent trouver d'éditeur ; elles ne furent acceptées que lorsque MAYER leur ajouta un calcul numérique du rapport entre le travail fourni pour comprimer une masse de gaz et la chaleur dégagée dans cette compression (11). L'année suivante, J.-P. JOULE entreprit une longue série d'expériences variées, de plus en plus simples et correctes (12), partant des effets thermiques du courant électrique et aboutissant à la production d'une quantité de chaleur Q qui élève la température d'une masse de liquide à laquelle on fournit par frottement un travail W (13). Il établit ainsi la constance du rapport :

$$W/Q = J. \quad [2]$$

La valeur numérique de J ne dépend que des unités utilisées pour exprimer W et Q ; on peut la prendre égale à 1.

En 1845, JOULE termina une étude sur la détente des gaz (14) par une digression sur la machine à vapeur. Il ne connaît CARNOT qu'à travers la traduction d'un travail de CLAPEYRON (10). Ce dernier fait remarquer, à la fin de son mémoire, que les résultats de CARNOT montrent qu'une partie importante de la force vive du calorique est gaspillée du fait que le foyer est à une température bien supérieure à celle de la chaudière. JOULE s'empare de cette remarque pour rejeter la théorie de CARNOT, alléguant que la force vive ne peut jamais être détruite (or, si la chaleur est inutilement dépensée entre foyer et chaudière, elle est utilisée

(10) B. CLAPEYRON, *Journal de l'Ecole Polytechnique*, 14 (1834), p. 170.

(11) R. MAYER, *Liebig Ann. d. Chemie* 42 (1842), 233.

(12) « Correctes », car elles satisfont à la condition indispensable, soulignée par CLAUSIUS (réf. [20], p. 379) et par THOMSON (réf. [23], p. 177), que le système matériel soumis à l'expérience doit décrire un cycle de transformations, ce qui n'était pas le cas dans l'expérience mentale de MAYER.

(13) L'ensemble de ces travaux est rassemblé dans J.-P. JOULE, *Phil. Transac. Royal Soc.* 1850, reproduit dans les *Scientific Papers*, London 1884, tome I, p. 298.

(14) J.-P. JOULE, *Phil. Mag.* 3^e série, 26 mai 1845 et *Sc. Pap.* I, p. 188.



W. THOMSON.

entre chaudière et condenseur). Mais dans son étrange conclusion se trouve insérée une phrase qui contient la solution de la question : The steam, while expanding in the cylinder, loses heat in quantity exactly proportional to the mechanical force which it communicates by means of the piston (15).

En 1848, W. THOMSON tire de l'oubli l'ouvrage de CARNOT (16). Il observe d'abord que la fonction [1] permet de caractériser l'intervalle de deux températures t_1 et t_2 d'une manière qui ne dépend pas du corps thermométrique. Il fait l'hypothèse la plus simple, celle de la constance de $F(t_1, t_2)$; mais l'échelle des températures ainsi obtenue diffère fortement de celle du thermomètre à air. D'autre part, il adopte la théorie de CARNOT, car il tient pour douteuse la possibilité de transformer la chaleur en travail (17). L'année suivante (18), il prend conscience de l'incompatibilité entre le point de vue de CARNOT et celui de JOULE dont les expériences, qu'il semble découvrir, lui paraissent irré-

(15) 1. c. (14), p. 189.

(16) W. THOMSON, Phil. Mag. 33 (1848) 313 et Mathematical and Physical Papers, Cambridge 1882, tome I, p. 100 (désigné dans ce qui suit par M.P.P.).

(17) « The conversion of heat (or caloric) into mechanical effect is probably impossible, certainly undiscovered », 1. c. (16), p. 102.

(18) W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinburg 16 (1849) 541 et M.P.P., p. 113.

futables. Mais rejeter les idées de CARNOT, comme le propose JOULE, lui paraît conduire à d'autres difficultés (19). Il a donc mis en lumière la contradiction, mais il ne sait pas la résoudre : il s'en remet à des expériences ultérieures ou à un remaniement total des théories de la chaleur (19). L'intuition correcte de JOULE lui a échappé...

C'est R. CLAUDIUS qui, en 1850 (20), répondra à l'attente de THOMSON, mais ni par des expériences, ni par une nouvelle théorie ; rien que par une réflexion critique sur les données fournies par ses prédécesseurs. Il refuse l'existence de deux équivalents différents entre travail et chaleur : l'un déterminé par JOULE et dont il ne doute pas, l'autre qui résulterait des raisonnements de CARNOT. Comme JOULE, dont il semble ignorer la phrase prophétique, il admet (21) qu'on peut produire du travail en consommant de la chaleur. Dans ce cas, la quantité de chaleur Q_1 empruntée à la source chaude de la machine thermique se divise en deux parts : une seulement Q_2 est transportée (übergeführt) à la source froide, l'autre $Q_1 - Q_2$, doit être utilisée (verbraucht) et transformée en travail. Dès lors, le problème est résolu. Les formules [1] et [2] se fondent en une seule :

$$W/Q_1 = (Q_1 - Q_2)/Q_1. \quad [3]$$

THOMSON admet désormais la possibilité de transformer la chaleur en travail, tout en faisant scrupuleusement observer qu'on n'en a pas encore de preuve expérimentale (22). C'est à lui qu'il appartiendra de donner, dans des parties d'un long mémoire (23) un exposé quasi définitif de l'ensemble de la question. Il modifie la définition de son échelle absolue de température et pose :

$$T_2/T_1 = |Q_2|/|Q_1|. \quad [4]$$

Cette fois, l'échelle thermodynamique T s'accorde avec l'échelle du thermomètre à gaz. La formule [3] devient :

$$W/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \quad \text{ou} \quad W/Q_2 = T_1/T_2 - 1. \quad [5]$$

(19) W. THOMSON, M.P.P. note p. 119.

(20) R. CLAUDIUS, Poggendorff Ann. d. Physik 79 (1850), p. 368 et p. 500.

(21) 1. c. (20), p. 369.

(22) Réf. (23), p. 183. Cette preuve ne sera donnée qu'en 1860 par les mesures difficiles de G.-A. HIRN sur la machine à vapeur (G.-A. HIRN, Théorie Mécanique de la chaleur, Paris 1862, p. 84 et 127).

(23) W. THOMSON, Phil. Mag. 4 (1852) 8 et M.P.P. p. 174.

Dans un moteur thermique fonctionnant réversiblement, il y a donc un rapport déterminé entre le travail produit et la chaleur prise à la source chaude ou entre ce travail et la chaleur versée à la source froide. La fonction de CARNOT a une expression très simple.

THOMSON écrit encore la formule [4] :

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0, \quad [6]$$

en comptant algébriquement les quantités de chaleur prises et cédées.

Ainsi, ce qui se conserve dans la machine réversible de CARNOT, n'est pas Q , contrairement à ce qu'il admettait, mais l'expression Q/T . CLAUDIUS (24) développera cette idée, la modifiera pour l'étendre aux transformations irréversibles et donnera plus tard à la grandeur Q/T le nom d'entropie (25).

Enfin, THOMSON (l. c. p. 178 à 181) énonce les deux principes de la thermodynamique. Du second principe, il donne deux énoncés ; l'un exprime l'impossibilité du moteur perpétuel de seconde espèce, l'autre du passage spontané de la chaleur d'un corps froid sur un corps plus chaud. Ce dernier était à la base de la démonstration de CLAUDIUS (l. c. (20), p. 503).

Le débat historique qui vient d'être exposé et auquel prirent part des physiciens dont le plus âgé n'avait pas 30 ans, suggère quelques réflexions sur le rôle qu'y ont tenu les hypothèses. En transformant une quantité mesurable, la chaleur, qui se conserve dans des conditions expérimentales bien définies, en une entité indestructible, le calorique, on pratiquait un glissement néfaste, qui devait entacher d'erreur les vues de CARNOT et gêner THOMSON dans ses premières recherches. Par contre, la représentation de la chaleur comme agitation moléculaire, inspirée à DAVY par la théorie cinétique des gaz de J. BERNOULLI, rendait intuitives les relations entre chaleur et travail et allait guider correctement les physiciens britanniques (26).

Mais l'expression achevée des principes de la Thermodynamique ne fait plus appel aux hypothèses moléculaires. A une époque où l'existence des atomes pouvait encore paraître mal

(24) R. CLAUDIUS, Poggendorff Ann. d. Physik, 93 (1854) 488.

(25) R. CLAUDIUS, Poggendorff Ann. d. Physik, 125 (1865) 390.

(26) Le mémoire [23] a pour titre « *On the dynamical theory of heat* » et l'ouvrage de J. TYNDALL « *Heat, a mode of motion* », London, nombreuses éditions.

établie, l'école des Energétistes prétendit bannir ces hypothèses de tout travail scientifique (27). Pour juger une telle attitude, il suffit d'évaluer ce que la Mécanique statistique, entravée alors par cette intolérance, a apporté à l'Energétique.



(27) On sait l'action funeste qu'exerça sur BOLTZMANN le sectarisme de MACH, de HELM, d'OSTWALD. PLANCK s'en plaint pour sa part dans son Autobiographie scientifique, Paris 1960.