

Éléments d'histoire d'un concept disparu : le calorique

1794-1994



BICENTENAIRE
LAVOISIER

Paul Brouzeng * professeur, directeur du GHDSO,
Danielle Fauque* docteur en histoire des sciences

En 1784, l'Académie royale des Sciences publie, dans son volume pour 1780, un "Mémoire sur la chaleur" signé de Lavoisier et Laplace que l'histoire retiendra comme un véritable chef d'œuvre de la littérature scientifique. Ce texte de quatre vingts pages illustre avec éclat la méthode pratiquée par les savants de l'époque, fondée sur l'expérience, dont les procédures sont décrites avec un souci constant de rigueur et de précision, la mesure et l'évaluation des résultats obtenus. Pour qui veut démontrer la fécondité de la méthode expérimentale, le "Mémoire sur la chaleur" constitue un outil remarquable.

Une véritable stratégie de la mesure

Lu les 18 et 25 juin 1783, le "Mémoire" est constitué de quatre parties. Comme l'indiquent les auteurs eux-mêmes "dans le premier, nous exposerons un moyen nouveau pour mesurer la chaleur ; nous présenterons dans le second, le résultat des

principales expériences que nous avons faites par ce moyen ; dans le troisième, nous examinerons les conséquences qui suivent de ces expériences ; enfin dans le quatrième article, nous traiterons de la combustion et de la respiration"[1].

Il y a lieu de souligner à la fois la clarté de la présentation et la volonté des auteurs de s'adresser à un public très large n'ayant pas, a priori, de connaissances approfondies dans le domaine concerné. Il s'agit de conduire progressivement le lecteur, auquel on fournit tous les éléments nécessaires, à la fois matériels et théoriques, pour avancer dans la connaissance des questions traitées. Aucun détail concernant les appareils utilisés, y compris les thermomètres dont on précise à la fois la constitution, les dimensions et les bases théoriques des mesures attendues, aucune explication à propos du fonctionnement du calorimètre "inventé" par les deux savants ne manquent. Il est intéressant de noter, pour exemple, la méthode de l'expérimentation utilisée par les deux savants pour déterminer les chaleurs spécifiques des différents corps ; le principe est simple : pour les solides, on mesure la masse de glace fondue (m) au cours du refroidissement du corps d'une température donnée (T) à 0°C . La quantité de glace fondue, divisée par le produit de la masse du corps (m') et du nombre de degrés dont le corps a chuté en cours d'expérience, indique "la quantité de glace que l'unité de masse du corps peut fondre en se refroidissant d'un degré"¹.

Pour les fluides contenus dans un récipient de verre et introduits à l'intérieur du calorimètre, les

expérimentateurs tiennent compte de la quantité de glace que "la chaleur du verre a dû fondre"².

Les deux savants poursuivent avec la même minutie et la même rigueur les mesures des quantités de chaleur dégagées lors de la combustion de diverses substances (le phosphore, l'éther vitriolique...), lors de la calcination des métaux et par la respiration. Le "Mémoire" se distingue notamment des ouvrages de la même période traitant de problèmes analogues, par cette volonté de préciser ce que l'on veut étudier, d'isoler le phénomène en éliminant les effets perturbateurs et de n'avancer que des vérités déduites de l'expérience et vérifiées par un grand nombre de mesures concordantes.

En fait, il n'est pas excessif de parler d'une véritable "initiation" à la démarche qui détermine le progrès des connaissances de l'époque à laquelle on convie le lecteur. Initiation également aux débats qui animent la communauté scientifique. Celui sur la nature de la chaleur divise les savants en deux camps : ceux qui défendent l'idée de la *chaleur-substance* et ceux qui considèrent la chaleur comme un effet de l'intensité du *mouvement* des particules qui constituent les corps. Question d'importance et devenue pertinente depuis que l'on a réussi à s'accorder sur le repérage des températures à partir de la détermination des points fixes 0° et 100° par Celsius vers 1740 et le choix du mercure comme liquide thermométrique³. Ce repérage précis a permis de lever toute ambiguïté entre les deux grandeurs qui sont à la base du

*Groupe d'Histoire et de Diffusion des Sciences d'Orsay (GHDSO), Université Paris-Sud, bât. 307, 91405 Orsay Cedex.
Tél. : (1) 69.41.61.79. Fax : (1) 69.85.54.93.
Pour la signification des termes anciens, consulter le glossaire.

développement de la science de la chaleur - température et quantité de chaleur - et surtout de mettre un terme, dans ce domaine, grâce aux repères quantitatifs et aux mesures rendues désormais possibles, à l'approche qualitative des phénomènes calorifiques. Cet objectif apparaît avec clarté dans le texte du mémoire.

Dans l'article premier, Laplace et Lavoisier précisent :

"Quelle que soit la cause qui produit la sensation de la chaleur, elle est susceptible d'accroissement et de diminution et, sous ce point de vue, elle peut être soumise au calcul",

et ils ajoutent :

"Il ne paraît pas que les anciens aient eu l'idée de mesurer ces rapports, et ce n'est que dans le dernier siècle que l'on a imaginé des moyens pour y parvenir"[2].

Mais cela ne résolvait pas, pour autant, le problème que l'on se posait sur la nature de la chaleur. A ce propos, les auteurs du *Mémoire* s'attachent d'emblée à donner au lecteur un résumé fort précis des opinions diverses professées par leurs contemporains.

"Les physiciens sont partagés sur la nature de la chaleur. Plusieurs d'entre eux la regardent comme un fluide répandu dans toute la nature et dont les corps sont plus ou moins pénétrés, à raison de leur température et de leur disposition particulière à le retenir... D'autres physiciens pensent que la chaleur n'est que le résultat des mouvements insensibles des molécules de la matière. On sait que les corps, même les plus denses, sont remplis d'un grand nombre de pores ou de petits vides [...]. Ces espaces vides laissent à leurs parties insensibles la liberté d'osciller dans tous les sens... C'est ce mouvement intestin qui, suivant les physiciens dont nous parlons, constitue la chaleur"[3].

Le triomphe du calorique

En fait, le débat s'organise autour de deux conceptions incompatibles : pour les uns, la chaleur est une substance, pour les autres, un mouvement.

Cette substance, identifiée à un fluide impondérable, avait permis à Joseph Black (1728-1799), physicien

écossais professeur à l'université d'Édimbourg, de définir et de mesurer dès 1742 des grandeurs caractéristiques des corps ; d'abord la *chaleur spécifique*, c'est-à-dire la quantité de chaleur qu'il faut fournir à l'unité de poids d'un corps pour la porter d'une température à une autre, plus élevée d'un degré dans l'échelle thermométrique. Découverte retentissante qui ruinait les lois admises, notamment par l'Abbé Nollet (1700-1770) et le physicien de Leyde, Mussenbroeck (1692-1761), selon lesquelles *"un pied cube d'or, un pied cube de plomb, un pied cube d'eau, un pied cube d'air, lorsqu'ils sont également chauds contiennent une même quantité de chaleur"* [4]. Utilisant la méthode des mélanges pour évaluer les quantités de chaleur, Black avait déterminé les chaleurs spécifiques de divers corps, celle du mercure en particulier.

La seconde découverte de Black fut celle de la *chaleur latente* : au cours d'un changement d'état, la quantité de chaleur mise en jeu (absorbée ou dégagée) *"n'agit pas sur le thermomètre"*. Au cours de ces changements d'état, la chaleur emmagasinée à l'état latent devient principe de fabrication du calorimètre inventé et réalisé par Lavoisier et Laplace.

Ces expériences et leurs résultats sont par ailleurs signalés dès 1779, puis présentés de manière plus détaillée en 1783, dans une revue française originale, annuelle, dont le titre est significatif d'une volonté de large diffusion des connaissances scientifiques de l'époque. Il s'agit de la *Notice de l'Almanach sous verre des Associés, rue Saint-Jacques à Paris, contenant les découvertes, inventions ou expériences nouvellement faites dans les sciences, les arts, les métiers, l'industrie, etc.*

Dans la "seizième suite" de la Notice (1783), au chapitre physique, on note : *"chaleur latente, ou nouvelle découverte du feu caché que contiennent les différents corps. Les corps homogènes et les hétérogènes contiennent chacun une certaine quantité de chaleur. On est parvenu à mesurer cette chaleur ; on sait par exemple que la chaux d'étain contient*

onze fois moins de feu que l'eau ; l'air atmosphérique dix-huit fois plus et l'air déphlogistiqué quatre-vingt-sept fois plus que l'eau. MM. Black et Wilcke sont les premiers auteurs de cette découverte".

Les travaux de Black fondent en quelque sorte l'histoire de la science de la chaleur. Pour la première fois, il devient possible d'attribuer une valeur quantitative à des phénomènes qui, jusque-là, relevaient plutôt du débat philosophique s'appuyant sur des conceptions diverses de la matière du "feu".

Pour l'heure, c'est-à-dire en 1782, date du début de leurs travaux, Lavoisier et Laplace se tiennent dans une prudente réserve et décident de ne pas trancher :

"Nous ne déciderons point entre les deux hypothèses précédentes ; plusieurs phénomènes paraissent favorables à la dernière (hypothèse de la chaleur / mouvement) ; tel est par exemple celui de la chaleur que produit le frottement de deux corps solides ; mais il en est d'autres qui s'expliquent plus simplement dans la première ; peut être ont-elles lieu toutes deux à la fois. Quoi qu'il en soit, comme on ne peut former que ces deux hypothèses sur la nature de la chaleur, on doit admettre les principes qui leur sont communs ; or suivant l'un et l'autre, la quantité de chaleur libre reste toujours la même dans le simple mélange des corps"[5].

et les auteurs ajoutent plus loin :

"Dans l'ignorance où nous sommes sur la nature de la chaleur, il ne nous reste qu'à bien observer ses effets dont les principaux consistent à dilater les corps, à les rendre fluides et à les convertir en vapeurs"[6].

Mais le choix de Lavoisier est définitif ; il l'exprime pleinement dans sa conception des divers états de la matière. Il commence le *Traité élémentaire de Chimie* (1789) par un exposé sur les combinaisons du calorique. Selon la loi newtonienne, les petites parties des corps ou molécules ont tendance à se rapprocher mais, sous l'action du calorique, ont tendance à se repousser. Lors donc que la force d'attraction sera supérieure à la force de répulsion, le corps demeure dans l'état solide ; dans le cas contraire, les molécules perdent leur adhérence, et le

corps cesse d'être un solide. La chaleur occasionne une répulsion :

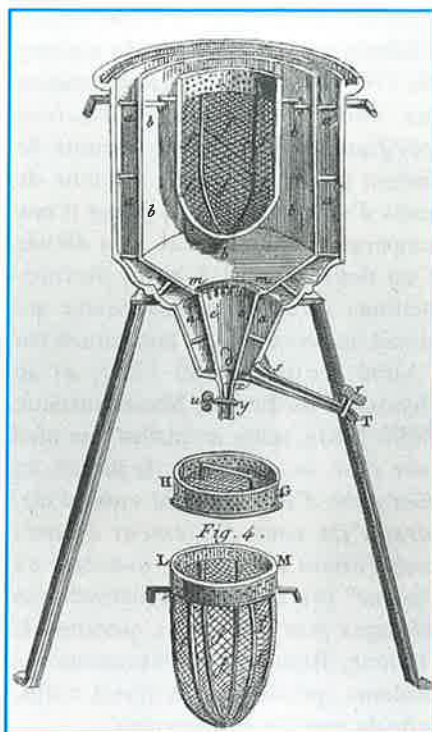
"il est difficile de concevoir ces phénomènes sans admettre qu'ils sont l'effet d'une substance réelle et matérielle, d'un fluide très subtil qui s'insinue à travers les molécules de tous les corps et qui les écarte : et en supposant même que l'existence de ce fluide fût une hypothèse, on verra dans la suite qu'elle explique d'une manière très heureuse les phénomènes de la Nature" [7].

Suivant cette hypothèse, il étudie systématiquement les quantités de calorique échangées lors de la dilatation et de la contraction des métaux et du verre à partir de 1781, des changements d'état de solide à liquide puis de liquide à vapeur. De même, il poursuivra avec Seguin les expériences sur la respiration et la transpiration (1790-1792) dans lesquelles le calorique est clairement désigné comme "matière de la chaleur" et principe constitutif des gaz et des airs[8].

Il semble donc, à la lecture des écrits des deux auteurs postérieurs à la publication du "Mémoire", que la prudence, exprimée dans ce texte, soit due à Laplace lui-même, que la théorie du calorique, telle qu'elle était présentée à l'époque, ne réussissait pas à convaincre. Les phénomènes lui paraissaient plus compliqués et susceptibles d'une étude plus approfondie, à laquelle il consacra tous ses efforts au cours des décennies qui suivirent, et qui aboutit à la présentation d'une théorie dans le tome V de la *Mécanique céleste* en 1823.

La mécanique céleste : une tentative de conciliation

Berthollet aidé de Laplace avait constitué, à partir de 1802, une équipe de chercheurs connue sous le nom de Société d'Arcueil. C'est là que le mathématicien poursuit ses recherches. Gay-Lussac (1778-1850), "dont les talents, disait Berthollet, [nous furent] d'un grand secours", devait les y rejoindre et réaliser des expériences dont les résultats permirent à Laplace de faire de la théorie de la chaleur une théorie aussi fondamentale que celle de



Calorimètre *Traité élémentaire de Chimie*, Lavoisier, t. II, extrait de la planche VI.

l'attraction universelle de Newton.

La chaleur libre représente la force vive⁴ du mouvement moléculaire, la chaleur latente qui apparaît lors d'un changement d'état équivaut au travail accompli, au cours de la transformation, par les forces d'attraction ou de répulsion agissant entre les molécules des corps. Laplace admettait d'ailleurs que la quantité de chaleur absorbée ou dégagée ne dépendait que de l'état initial et de l'état final, principe admis par la plupart des scientifiques de l'époque et que Lavoisier et Laplace expriment dans le "Mémoire" comme l'un des principes compatibles avec les deux conceptions sur la nature de la chaleur.

"On doit admettre le principe suivant, est-il précisé dans le "Mémoire", comme commun aux deux hypothèses :

Si dans une combinaison ou dans un changement d'état quelconque, il y a diminution de chaleur libre, cette chaleur reparaitra tout entière lorsque les substances reviendront à leur premier état...

ou encore :

Toutes les variations de chaleur, soit réelles, soit apparentes qu'éprouve un système de corps, en changeant d'état, se reproduisent dans un ordre inverse,

lorsque le système repasse à son premier état" [9].

Dans le développement de sa théorie, Laplace rappelle les résultats remarquables obtenus depuis 1780, date de publication du *Mémoire*, par Gay-Lussac puis Clément (1778-1841) et Desormes (1777-1862) sur les chaleurs spécifiques des gaz (à pression constante et à volume constant) et leur rapport ($C_p/C_v = \gamma$) mesuré à 1,375 que des expériences ultérieures plus précises fixeront à 1,4. Ce résultat permit de corriger l'expression de la vitesse du son proposée par Newton mais que les expériences ne vérifiaient pas. La nouvelle formule introduisant le rapport γ concordait parfaitement avec les mesures expérimentales qui furent effectuées à l'initiative de Laplace par le Bureau des Longitudes. Enfin Clément et Desormes donnèrent la première valeur du zéro absolu de température (- 267,5 °C pour les deux expérimentateurs et - 266,66 °C pour Laplace) obtenue à partir de considérations liées aux mêmes expériences sur la dilatation des gaz. Cette période qui s'étend de 1780 à 1824 est sans doute l'une des plus fécondes en ce qui concerne le développement de la science de la chaleur à laquelle il faut associer les travaux de Fourier (1768-1830) sur les phénomènes de transfert de chaleur, dont les résultats furent publiés en 1822.

La lente agonie du calorique

Deux éléments importants devaient porter un coup fatal à l'idée de la matérialité du fluide calorique. Ce sont d'abord les expériences de H. Davy (1778-1829) sur "la liquéfaction de la glace par le frottement" et celles du Comte Rumford (1753-1814) sur "la source de chaleur engendrée par le frottement" produit par le forage des canons, expériences qui, la même année (1798), associent très directement la production de chaleur à un mouvement.

A ce sujet, la conclusion de Rumford est formelle :

"Qu'est-ce que la chaleur ? Y-a-t-il là quelque chose comme un fluide igné ? Y-a-t-il quelque chose qui puisse être

Chaleurs spécifiques.

Les mesures des chaleurs spécifiques, effectuées par Lavoisier et Laplace quelques années plus tard, sont consignées dans l'article II du "Mémoire sur la chaleur". En voici les résultats :

De l'eau commune	1
De la tôle ou du fer battu	0,109985
Du verre sans plomb ou du cristal	0,1929
Du mercure	0,029
De la chaux vive du commerce	0,21689
Du mélange d'eau et de chaux vive dans le rapport de 9 à 16	0,439116
De l'huile de vitriol dont la pesanteur spécifique est 1,87058	0,334597
Du mélange de cette huile avec l'eau, dans le rapport de 4 à 3	0,603162
Du mélange de la même huile de vitriol avec l'eau, dans le rapport de 4 à 5	0,663102
De l'acide nitreux non fûmant (pesanteur spécifique 1,29895)	0,661391
Du mélange de cet acide avec la chaux vive, dans le rapport de 9 1/3 à 1	0,61895
Du mélange d'une partie de nitre avec huit parties d'eau	0,8167

appelé proprement calorique ? ... En raisonnant sur ce sujet nous ne devons pas oublier cette circonstance des plus remarquables, que la source de chaleur engendrée par le frottement dans ces expériences paraît évidemment être inépuisable. Il est à peine nécessaire d'ajouter qu'une chose qu'un corps isolé ou un système de corps peut continuer de fournir indéfiniment, sans limites, ne peut absolument pas être une substance matérielle ; et il me paraît difficile, sinon tout à fait impossible, de se former une idée d'une chose capable d'être excitée ou communiquée dans ces expériences, à moins que cette chose ne soit du mouvement" [10].

Ce premier "accroc" à la cohérence de la théorie du calorique, bien qu'il nous paraisse aujourd'hui assez convaincant pour justifier son rejet, ne fut point suffisant... Bien des années après, les partisans - ou du moins les utilisateurs - du concept étaient encore très nombreux et non des moindres. En 1824, Sadi Carnot (1796-1832), dans les admirables "Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance", explique la production de

puissance motrice par la chute du calorique qu'il compare à celle d'une chute d'eau. Les notes posthumes de celui que l'on considère, à juste titre, comme le fondateur de la thermodynamique, révèlent cependant qu'il n'accordait point de crédit excessif à l'hypothèse du calorique qu'il jugeait "incompatible avec le développement de la chaleur par la percussion et le frottement des corps".

"Un mouvement, ajoutait-il, pourrait-il produire un corps (le calorique) ? Non, sans doute, il ne peut produire qu'un mouvement. La chaleur est donc le résultat d'un mouvement". [11].

Le second élément décisif est la mise en cause du principe selon lequel au cours d'une transformation ouverte, dirions-nous aujourd'hui, faisant passer un corps ou un système de corps d'un état à un autre, la quantité de chaleur absorbée ou dégagée est identique quels que soient les chemins suivis pour atteindre le second état⁵. Bien que Robert Mayer (1814-1878) et William Thomson (1824-1907) aient, sur ce point, apporté des contributions de premier ordre, c'est bien à Rudolph Clausius (1822-1888) que l'on doit d'avoir énoncé, à partir des travaux de Carnot, le nouveau principe avec la plus grande clarté et d'avoir ainsi précisé et rendu opératoires les concepts d'énergie interne et de potentiel thermodynamique [12], qui, eux, représentent les véritables fonctions d'état. Désormais, le concept de calorique a vécu, et la thermodynamique, forte de ses principes, va connaître un destin des plus glorieux. Elle le doit, pour une bonne part, à l'extraordinaire foisonnement d'idées et d'expérimentations que son objet a suscité à la fin du XVIIIe siècle et durant le premier quart du XIXe siècle.

L'histoire du concept de calorique est édifiante : un temps, porteur et fécond, il se révèle incapable, à un moment donné, d'expliquer la réalité des phénomènes. Et les efforts des savants les plus éclairés découvrent un champ élargi d'expériences et de réflexions théoriques qui vont fonder de nouvelles approches et apporter des réponses plus pertinentes, jamais

définitives, aux grandes questions de la physique et de la chimie.

Au fait, quelle définition (quelles définitions) donnerions-nous aujourd'hui à une quantité de chaleur ? La réponse (ou les réponses) à une telle question justifierait(ent) une autre étude.

Références

- [1] Lavoisier, A.-L., Laplace P.-S., Mémoire sur la chaleur, rééd. Gauthier-Villars, 1920, p. 7-8.
- [2] *Ib.*, p. 8.
- [3] *Ib.*, p. 10.
- [4] Cité par Duhem Pierre, Les théories de la chaleur, in *Revue des Deux Mondes*, 1895, t. 129 et 130.
- [5] cf. [1], p. 12.
- [6] *Ib.*, p. 14.
- [7] Lavoisier A.-L., *Traité élémentaire de chimie*, 1789, p. 4.
- [8] Lavoisier A.-L., Seguin, Premier mémoire sur la respiration des animaux, in *Oeuvres*, sous la direction de Dumas J.-B., 1864, t. II, p. 688.
- [9] cf. [1] p. 13.
- [10] Rumford, *Recherches sur la source de la chaleur engendrée par le frottement*, lu devant la Société Royale (Londres) le 25 janvier 1798.
- [11] Clausius Rudolph, *Théorie mécanique de la chaleur*, 12 Mémoires 1850-1865. Traduction française 1868. Réédition Jacques Gabay, 1991.

Notes

¹L'expression actualisée de ce calcul est : $C = m$ (masse de la glace fondue) x L (chaleur latente de fusion de la glace) / m' (masse du corps) x T (température initiale du corps)

La chaleur latente (L) de fusion de la glace apparaît en fait de manière implicite dans les affirmations suivantes :

"Une livre d'eau en se refroidissant de 60 degrés (Réaumur) peut fondre une livre de glace" ou encore :

"Il suit de là que la glace absorbe 60 degrés de chaleur en devenant fluide".

²Le principe du calorimètre de Lavoisier et Laplace diffère du premier appareil permettant de déterminer des quantités de chaleur mis au point dix années plus tôt par Joseph Black (1728-1799) dans son laboratoire d'Édimbourg selon la méthode des mélanges.

³On notera que Laplace et Lavoisier, s'ils utilisent les deux mêmes points fixes (température de la glace fondante et température de l'eau bouillante) situent ces repères respectivement à 0° et 80° (échelle Réaumur) à la pression d'une colonne de mercure de 28 pouces (75,8 cm).

⁴Énergie cinétique

⁵Nous raisonnons ici dans le cadre de la thermodynamique classique où les échanges entre le corps (ou le système de corps) et l'environnement ne concernent que le travail mécanique et la chaleur.