

Éditorial

Beaucoup de nouveautés cette année pour notre Association Française d'Analyse Thermique et de Calorimétrie !

Le Conseil d'Administration a été renouvelé et accueille maintenant nos collègues Michèle Pijolat (Saint Etienne) et Rodica Chiriac (Lyon). Notre nouvelle Présidente est Isabelle Beurroies (Marseille), qui cède sa place de trésorière-secrétaire à Christine Dalmazzone (Paris). Retour du bulletin de l'AFCAT, qui est tenu maintenant par Eric Dantras (Toulouse). La version papier, onéreuse et lourde de mise en œuvre, avait été abandonnée en 1998 avec le n°63 ... elle reprend en 2013 avec le n°64 sous sa version pdf. Mais vous trouverez tous les anciens exemplaires sous leur version informatisée sur le site web de notre association tenu sous la responsabilité de Jean Grenet (Rouen) <http://www.afcat.net> N'hésitez pas à le consulter ; il est toujours plein d'informations intéressantes et vous disposez d'un forum sécurisé pour vos échanges mailto: forum-afcat@uha.fr, dont Ahmed Hadj Mebarek (Mulhouse) assure l'administration et la modération.

Le Comité Éditorial

Sommaire

- L'AFCAT aujourd'hui c'est... 1
- Le point sur... 2
- Portrait 6

L'AFCAT aujourd'hui c'est ...

Des journées annuelles en mai, les JCAT

Un site internet : www.afcat.net

Un forum : forum-afcat@uha.fr

Un bulletin... le CaloMag



Le point sur...la chaleur

LA CHALEUR : UNE NOTION SIMPLE ET CLAIRE ? *

Jean ROUQUEROL, Françoise ROUQUEROL

*Laboratoire Chimie Provence (LCP) – UMR CNRS-Universités d’Aix-Marseille, Site MADIREL,
Centre de St Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20
E-mail: jean.rouquerol@univ-provence.fr*

Mots-clé: chaleur, énergie thermique, rayonnement, chaleur emmagasinée

LA CHALEUR : UNE NOTION SIMPLE ET CLAIRE ? *

Jean ROUQUEROL, Françoise ROUQUEROL

Laboratoire Chimie Provence (LCP). – UMR CNRS-Universités d'Aix-Marseille, Site MADIREL, Centre de St Jérôme, 13397 Marseille Cedex 20
E-mail: jean.rouquerol@univ-provence.fr

Mots-clé: chaleur, énergie thermique, rayonnement, chaleur emmagasinée

Aux questions “Peut-on se chauffer au soleil?” ou “Peut-on emmagasiner provisoirement la chaleur pour la restituer plus tard?” ou encore « Au freinage, un patin de frein de vélo s'échauffe-t-il ? » le bon sens nous fait immédiatement répondre « oui ».

Pourtant, les scientifiques n'ont pas, dans ce domaine, une vision aussi simple et uniforme que le grand public.

Se chauffer au soleil n'est en effet guère possible si l'on considère que se chauffer consiste à recevoir de la chaleur et si on exclut le rayonnement des modes de transmission de la chaleur, comme le font certains thermodynamiciens. Ceci est implicite dans le cours de Thermodynamique Chimique de Prigogine et Defay, paru en 1944. Ils précisent en effet, dans leur introduction du premier principe de la thermodynamique « Nous n'étudierons dans ce traité que des systèmes n'échangeant comme formes d'énergie avec le monde extérieur que du travail mécanique et de la chaleur. Nous n'envisageons pas ici d'échange d'énergie lumineuse ou électrique »¹. De ces deux phrases on déduit que le rayonnement lumineux, comme par exemple le rayonnement solaire, n'est pas considéré comme de la chaleur. Il semble en effet que la thermodynamique statistique ait conduit certains thermodynamiciens à s'intéresser prioritairement aux transferts de l'agitation thermique des particules des unes aux autres, de proche en proche, par chocs aléatoires. C'est l'énergie transférée par un processus de ce type qu'ils appellent « chaleur »^{2,3}. Bien entendu, ils ne récusent pas le rôle du rayonnement dans le



Lézard se chauffant au soleil...

transfert d'énergie. Simplement, ils n'appellent pas l'énergie transférée par rayonnement « chaleur » mais « énergie thermique ».

Emmagasiner de la chaleur n'est guère plus envisageable pour une majorité de scientifiques, aussi bien physico-chimistes que physiciens, pour lesquels la chaleur n'est qu'une grandeur de transfert qui n'existe donc que pendant le transfert d'énergie d'un corps vers l'autre⁴. Aussitôt « arrivée à destination » cette énergie,



Poêle hollandais à accumulation

sans changer pourtant sa nature (directement liée à l'agitation thermique et à la température absolue) s'emmagasine sous les noms d'énergie calorifique, d'énergie thermique ou d'énergie interne. Cette distinction peut surprendre puisque dès que cette énergie s'écoule vers un corps plus froid ou peut à nouveau l'appeler « chaleur ». Elle s'explique toutefois par le désir de réserver le terme de chaleur à la grandeur Q du premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$, c'est-à-dire uniquement à une énergie qui, reçue ou cédée par le système en même temps que le travail, modifie l'énergie interne du système. Certains vont plus loin et ne considèrent pas la chaleur comme une grandeur mais

seulement comme un processus. On peut lire ainsi dans un manuel de Physico-Chimie connu que « la chaleur est un processus (celui du transfert d'énergie résultant d'une différence de température) mais pas une entité »³.

Pourtant, les calorimétristes, dont l'objectif est la mesure expérimentale de la chaleur ont été souvent fidèles à une acception plus large de ce terme et dont ils n'ont pas trouvé nécessaire, au fil des ans, de restreindre le sens. En effet, le principe des calorimètres adiabatiques ou encore pseudo-adiabatiques (du type de Berthelot), tel que le voient les calorimétristes, est *d'emmagasiner la chaleur* pour produire une élévation de température mesurable. Par ailleurs, dans leur effort pour emmagasiner cette chaleur ou pour la canaliser, les calorimétristes réduisent explicitement les échanges avec l'environnement aussi bien par conduction (grâce à des enveloppes isolantes) que par convection ou *par rayonnement* (grâce à des surfaces argentées ou polies) : c'est bien qu'ils estiment que ces trois modes peuvent être empruntés par la chaleur qu'ils cherchent à mesurer. Sur ces deux



Vase Dewar-d'Arsonval pour calorimètre pseudo-adiabatique

points (emmagasinement de la chaleur et échange par rayonnement), ils sont généralement en accord avec les thermiciens⁵.

Il en résulte une certaine cacophonie dans l'utilisation du terme « chaleur », et pas seulement en France. Sur le site « Ask a Scientist » animé aux USA par le Département de l'Énergie (DOE)⁶, on peut voir les réponses données à un jeune étudiant qui demande « Qu'est exactement la « chaleur », scientifiquement ? » et « Comment diffère-t-elle de l'énergie thermique ? ». Trois professeurs répondent que la chaleur et l'énergie thermique sont une même chose (ils ne voient donc pas

d'inconvénient à l'emmagasinement de la chaleur). Pour deux d'entre eux la chaleur peut se transmettre par rayonnement tandis que le troisième est d'avis contraire, estimant que le rayonnement ne doit pas être confondu avec la chaleur. Enfin, un quatrième professeur considère que seule l'énergie thermique en cours de transfert s'appelle chaleur : pauvre étudiant qui attendait des réponses aussi claires que ses questions !



Heat and Thermal Energy

Name: Rob Status: student Age: 17 Question :

Dear Sir or Madam: What exactly is "heat", scientifically?

How does it differ from thermal energy?

Rob

Questions sur le site « Ask a Scientist »⁵

Que ce soit pour l'enseignement de la thermodynamique ou pour son développement, il semble pourtant souhaitable que le concept et le terme de « chaleur » soient définis de la même manière par les calorimétristes et les thermodynamiciens...surtout quand ce sont les mêmes personnes (!), ou par les physiciens et les physico-chimistes. Par exemple, c'est sans doute par suite de sa signification incertaine que l'emploi du terme de « chaleur » est découragé, depuis une dizaine d'années, dans l'enseignement de physique des classes de terminale S en France⁷... ce qui n'est pas propice à éveiller des vocations de calorimétristes lorsque ceux-ci affichent comme premier objectif de mesurer la chaleur !

Chacun, dans les groupes évoqués plus haut, peut être tenté de considérer que seul le sens qu'il donne au terme de « chaleur » est correct, mais ce serait oublier qu'il s'agit plus de conventions que de réalités physiques indiscutables, et que chacune a son histoire et sa justification. Est-il malgré tout envisageable d'arriver à une convention unifiée ?

C'est précisément l'une des principales missions de l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) d'aider les Chimistes, Physico-Chimistes et Biochimistes de tous pays à unifier leur langage et leurs concepts. Peut-elle nous aider dans cette clarification? Oui, grâce à une recommandation

officielle publiée en 2004⁸, dans le cadre de la Division de Chimie Physique et Biochimique de l'IUPAC et où, selon la vocation même d'harmonisation de l'IUPAC, thermodynamiciens, calorimétristes et spécialistes des rayonnements ont recherché une entente. A la suite, sans doute, de longues discussions et de concessions entre les dix membres du groupe de travail concerné (en provenance majoritairement des USA et du Canada, mais aussi du Japon, d'Allemagne et de France), ils ont convenu de donner la définition suivante :



IUPAC



International Union of Pure and Applied Chemistry

« *Heat transfer: transfer of thermal energy through the processes of conduction, convection and radiation* »

qui est donc, aujourd'hui, celle que l'IUPAC nous propose de suivre pour parler un même langage. Elle lève au moins l'une des deux incertitudes que nous avons évoquées, puisqu'elle *considère le rayonnement comme l'un des trois modes de transfert de la chaleur*, en accord avec la plupart des manuels classiques de thermodynamique⁹. Sur la deuxième (peut-on emmagasiner la chaleur ?) elle est malheureusement moins explicite puisqu'elle ouvre les portes à deux interprétations :

a/ *La chaleur s'emmagasine* : en effet, si elle n'était qu'une énergie de transfert on ne parlerait pas de « transfert de chaleur », puisque ce serait un pléonasme. C'est donc que la chaleur est une énergie qui peut aussi bien s'emmagasiner que se transférer...

b/ Ou, au contraire, *la chaleur n'est qu'une énergie de transfert* : en effet, seul son transfert est évoqué dans cette définition. Il faut alors admettre que le pléonasme de « transfert de chaleur » a été utilisé par habitude, puisqu'il est malheureusement fréquent chez ceux qui n'envisagent pourtant la chaleur que comme énergie de transfert¹⁰.

Etant donné que ce dernier sens du terme « chaleur » est de loin le plus courant chez les physicochimistes et les thermodynamiciens, c'est celui qu'il semble sage de retenir. Cela demandera un effort aux calorimétristes qui aiment emmagasiner la chaleur dans leur calorimètre adiabatique. Cela demandera aussi un effort aux thermiciens. Les uns comme les autres devront plutôt emmagasiner soit de l'énergie calorifique ou de l'énergie thermique soit, mieux encore, *de l'énergie interne*. En effet, ils mesurent sans difficulté une variation d'énergie interne alors que la mesure de la variation d'énergie thermique d'un solide nécessite, en toute rigueur, de connaître et de mesurer la variation des autres composantes de

l'énergie interne (liées notamment aux modifications de structure du matériau et aux variations dans les contraintes qu'il subit). L'image de la pluie, donnée par McQuarrie et Rock¹¹ illustre bien le rôle intermédiaire qu'on attribue à la chaleur dans cette convention : s'il pleut dehors dans un seau, on ne doit y trouver aucune pluie, mais seulement de l'eau, le terme de « pluie » étant réservé à l'eau en cours de transfert entre le nuage et le sol...

A ceux qui souhaiteraient voir terminer cet essai par une définition un peu plus complète de la chaleur, mais toujours en accord avec la définition de l'IUPAC, ainsi qu'avec la majorité des physicochimistes et thermodynamiciens nous pouvons proposer la suivante :

« Le terme de « chaleur » désigne l'énergie thermique en cours de transfert. L'énergie thermique, qui est l'une des composantes de l'énergie interne de la matière, s'identifie à l'énergie cinétique liée à l'agitation thermique, c'est-à-dire au mouvement désordonné des atomes et des molécules. L'échange de chaleur entre deux corps se poursuit jusqu'à l'égalisation des températures (principe 0 de la thermodynamique). Cet échange peut se faire par contact (conduction ou convection) ou par rayonnement. »

On notera que pour éviter le pléonasme évoqué plus haut on ne parlera pas de transfert de chaleur mais on pourra, par souci de symétrie, utiliser tous les termes affectés au travail dans l'application du 1^{er} principe qui a fourni le cadre de la définition retenue : on pourra donc parler de chaleur fournie, cédée, reçue, échangée et même transmise à travers une paroi (paroi souple pour transmettre du travail, paroi diatherme pour transmettre de la chaleur).

Références

1. I.Prigogine, R.Defay "Thermodynamique Chimique" Gauthier-Villars, Paris, (1944) p26
2. M.Bertin, J.P.Faroux, J.Renault "Cours de physique. Thermodynamique » Dunod (1989) p104
3. P.Atkins, J. de Paula « Physical Chemistry » 8th Edition, Oxford University Press (2006) pp28-30
4. T.Engel, P.Reid "Thermodynamics, Statistical Thermodynamics and Kinetics" Prentice Hall (2006) pp16-17
5. J.Maulard, *in in* « Encyclopedia Universalis » Vol 15 "Mesures Thermiques" (1992) p60

6. <http://www.newton.dep.anl.gov/askasci/gen99/gen99829.htm>
7. D.Lafarge, Bulletin des Physiciens, N°885 (2006) pp715-728
8. M.Terazima, N. Hirota, S.E. Braslavsky, A. Mandelis, S.E. Bialkowski, G.J. Diebolds, R.J.D. Miller, D. Fournier, R.A. Palmer, A. Tam « Quantities, terminology and symbols in photothermal and related spectroscopies (IUPAC Recommendations 2004) », Pure Appl. Chem., Vol 76, N°6 (2004) pp1083-1118
9. G.N.Lewis, M.Randall « Thermodynamics », revised by K.S.Pitzer and L.Brewer, 2nd edition (1961) pp34-40
10. R.Taillet, L.Villain, P.Febvre “Dictionnaire de Physique”, De Boeck, Bruxelles (2008) p497
11. McQuarrie, Rock « Chimie Générale » Traduit de l’anglais par Paul Depovere, De Boeck Université (1992) p250

*

Cet article abrégé fait suite à une communication présentée aux Journées de Calorimétrie et d'Analyse Thermique de Tours, le 19 Mai 2011

Portrait

Le Professeur Edouard CALVET (1895-1966)



Nous avons pensé que certains d'entre vous seraient contents de mieux connaître celui auquel est dédiée la principale distinction remise par l'AFCAAT. Nous vous proposons une introduction par l'un de nos Sages, P.Ch.Gravelle, suivie d'un document qu'il a choisi, écrit par des collègues Russes et qui montre le rayonnement qu'avait E.Calvet au moment de son décès.

J'ai beaucoup admiré mais, en vérité, j'ai peu connu le Professeur Edouard Calvet. Lorsque, revenant du service militaire, j'entrais en mars 1957, dans le laboratoire de Chimie Industrielle, dirigé par le Professeur Marcel Prettre, à Lyon, pour y entreprendre un travail de thèse, celui-ci me dit de trouver un Directeur de thèse parmi les responsables d'équipes dans le laboratoire. Je choisis de travailler sous la direction de Stanislas Teichner. Il s'intéressait, à l'époque, à la réactivité superficielle d'oxydes de nickel divisés et avait lu un article récent publié par Franck S. Stone sur la mesure de chaleurs d'adsorption sur l'oxyde de nickel à l'aide d'un calorimètre inventé par son maître, W.E.Garner. Teichner avait entendu parler de Edouard Calvet et de ses travaux. Il me conseilla donc d'aller à Marseille, de séjourner quelque temps chez Calvet et de décider si l'instrument dont on disait du bien pouvait servir pour les études en cours au laboratoire et, accessoirement pour préparer une thèse.

Je restais deux mois et demi dans le laboratoire de Chimie Générale à Marseille. Edouard Calvet m'avait très bien reçu et conseillé de faire équipe avec Madame Michèle Gambino. C'est donc avec elle que j'ai découvert le microcalorimètre Calvet. A cette époque, les courbes étaient enregistrées, dans le calorimètre, sur papier photographique et, au cours de ce séjour, j'ai appris autant la photographie que la microcalorimétrie. Calvet m'appelait parfois dans son bureau pour m'interroger sur un ou des problèmes qu'il avait en tête. Sur une question d'adsorption, par exemple, si mes idées de novice ne concordaient pas avec les siennes, il disait, acceptant mon point de vue : « Bien sûr, vous êtes chez Prettre ! ».

Je n'ai donc eu qu'un contact très bref avec le Professeur E. Calvet, avec l'homme, je veux dire, car à l'époque, j'ai lu et relu le livre cosigné avec H. Prat qu'il venait de publier. Mais cette connaissance indirecte ne justifie pas que je décrive le savant qu'il a été. Je préfère laisser la plume à un autre savant, un calorimétriste également, A.V.Kiselev qui, en 1967, dans le Russian Journal of Physical Chemistry* (41, 3, pp. 391-392) a rappelé la carrière de celui qui avait été son ami.

Pierre Ch. Gravelle Lyon, 3 Octobre 2011

*Cet article est reporté en version intégrale à la fin de CaloMag

Les dernières JCAT

À Lyon, avec l'équipe d'Aline Auroux, Simona Bennici,
Rodica Chiriac, Pierre Le Parlouër

21 au 23 mai 2013 au centre Jean Bosco (Lyon)



5 prix Calvet : Aline Auroux, Danielle Clause,
Colette Lacabanne, Alois Raemy, Danielle Giron
Entourés de Pierre LeParlouer et Jean Marc Buisine

Les prochaines JCAT

À Rouen, avec l'équipe de Jean Grenet
et de Laurent Delbreilh

20 au 23 mai 2014 à Rouen

Agenda

GEFTA 2014 : Berlin

ESTAC 2014 : Helsinki 17 – 21 août 2014 (www.estac11.fi)

ICTAC 16 : Orlando 11 – 21 août 2016 (www.natasinfo.org)

A vous !

Si vous souhaitez participer à une rubrique du CaloMag,
transmettez votre contribution à Eric Dantras à l'adresse mél
suivante : eric.dantras@univ-tlse3.fr