

Henri Tachoire l'homme de sciences

M. Delaage

L'Assemblée Nationale a voté une loi interdisant les moteurs thermiques en 2040. C'est ce qui s'appelle insulter l'avenir. Va t-on dans la foulée interdire l'enseignement de la thermodynamique, et le mémoire de Sadi Carnot *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à la développer* ? On pourra alors brûler ce que j'ai à vous dire à propos de notre cher Henri Tachoire.

En 1962, au retour de mon service militaire, je me suis porté candidat au *Centre de Microcalorimétrie de Marseille*, dirigé par son fondateur le professeur Édouard Calvet. C'était l'un des tout premiers laboratoires du CNRS créé en province et qui jouissait d'un grand prestige. Je n'ai pas été recruté, mais j'ai fait la connaissance d'un jeune chercheur brillant, que je n'ai plus jamais perdu de vue, c'était Henri Tachoire.

Je n'ai pas l'intention de décrire la carrière universitaire de notre confrère, Nicolas Claire le fera, je voudrais suivre son cheminement scientifique dans le domaine où il s'est illustré, *la thermochimie*.

La notion de chaleur et le calorimètre

Le calorimètre est né au XVIII^{ème} siècle lorsqu'on a voulu donner un sens précis à la notion de chaleur.

A l'époque on considère le *calorique* comme un fluide conservatif. On a tort de brocarder cette façon de voir car il en a toutes les propriétés : Il est conservatif dans les deux modes principaux de la calorimétrie : le mode à pression constante où il s'identifie à l'enthalpie, et le mode à volume constant où il s'identifie à l'énergie. Le calorique se propage, comme le montre Fourier, selon la loi qui sera aussi celle de la diffusion des molécules, mais aussi des distributions de probabilité et de bien d'autres phénomènes, comme en économie l'équation de Black & Scholes. Le caractère imparfait du calorique n'a pas empêché Carnot d'énoncer son célèbre théorème.

Pendant longtemps les calorimètres fonctionnaient en point final, donnant seulement le bilan thermique d'une réaction chimique ou d'un processus physique. Le premier à utiliser un calorimètre pour suivre la cinétique d'une production de chaleur a été semble-t-il Arsène d'Arsonval qui a mis au point un thermostat permettant le maintien de la température d'une enceinte chauffée par un animal. Le débit du refroidissement reflétait le débit thermique de l'animal. Arsonval a construit aussi un calorimètre double comparateur ; j'en parle parce que ces instruments sont les ancêtres des calorimètres d'Albert Tian, et Édouard Calvet qui sont les maîtres qui ont déterminé la vocation d'Henri Tachoire.

La calorimétrie moderne : Albert Tian et Édouard Calvet

L'école marseillaise de Tian et Calvet joue un rôle de premier plan dans la course à la sensibilité et à l'exactitude de la première moitié du XX^{ème} siècle.

Le calorimètre de Tian (1922) est muni de trois circuits électriques :
- une chaîne de thermocouples entre la cellule de mesure et le thermostat.

La différence de potentiel est proportionnelle à la différence de température (effet Seebeck).

- Une deuxième chaîne de thermocouples, grâce à laquelle on peut refroidir la cellule de mesure par effet Peltier, pour compenser une réaction exothermique

- Une résistance électrique dans la cellule de mesure, pour compenser une réaction endothermique par effet Joule.

Le mode opératoire en compensation est le plus exact car il élimine la capacité calorifique de la cellule du bilan thermique, mais il n'est pas adapté aux réactions rapides.

L'apport d'Édouard Calvet n'est pas moindre: le montage de deux cellules (mesure-référence) rend l'appareil peu sensible aux variations de température ambiante. Il simplifie le montage et le pilotage de l'appareil. Tandis que le calorimètre de Tian fonctionnait dans une cave au fond d'un puits, celui de Calvet est un appareil de paillasse. Il fait l'objet d'un brevet français délivré le 13 décembre 1949. Il est commercialisé dans les années 60, et décliné en plusieurs versions par Setaram en 1970 après la mort de Calvet. Le succès est international. Une publicité de 1974 fait état d'une trentaine d'universités étrangères utilisatrices d'un calorimètre Calvet, ainsi que les laboratoires industriels de Texaco, Unilever, Michelin, Kodak, Shell, Mitsubishi, IBM, Aérospatiale...

La théorie du calorimètre

Calvet, comme Tian, s'intéresse à la « compensation » du signal qui permettrait de retrouver la cinétique exacte du phénomène thermique dont l'échantillon est le siège. Il fait appel à deux mathématiciens le père Frédéric Camia (Timon-David) et Gaston Laville. Mais ce sont Tachoire et Dubès qui résoudront le problème comme on le verra plus loin.

Camia le théoricien

Le père Camia, physicien théoricien, entreprends de modéliser la propagation de la chaleur dans des milieux très généraux qui pourraient inclure les calorimètres. Partant du *mur de Fourier* (séparation des variables d'espace et de temps, intégration de Sturm-Liouville) il tente de développer des équations applicables à des milieux tridimensionnels, et variables au cours du temps (1). Mais sa modélisation est en trompe-l'œil : en décomposant le volume en « tubes de chaleur » Camia parvient à leur appliquer les équations du mur de Fourier, mais il laisse entier le problème de la forme du tube, liaison entre la section du tube et l'abscisse curviligne. La modélisation de Camia pêche aussi par le fait qu'il ne considère que deux conditions aux limites : la condition isotherme, température imposée, ou la condition adiabatique, c'est-à-dire l'isolement. Or, la condition imposée à un objet immergé dans un thermostat c'est la proportionnalité du flux de chaleur avec l'écart de température entre la surface de l'objet et le thermostat, problème déjà traité par Poincaré en 1895 (2). Elle débouche sur une série trigonométrique différente des harmoniques de Fourier.

Henri Tachoire le cite mais sans établir de collaboration.

Gaston Laville

Gaston Laville publie en 1955 une « *Théorie générale du microcalorimètre Calvet* » titre pompeux d'une note en trois pages où Laville décrit en fait le phénomène local de la traversée d'un matériau par un flux de chaleur. On est toujours en dimension 1. Mais la note a le mérite d'introduire la transformée de Laplace dans le calcul, dont il sera beaucoup parlé par la suite. Il attire aussi l'attention sur le traitement des fluctuations qui parasitent le signal

Les tentatives de modéliser le fonctionnement des calorimètres sur la base des équations de la chaleur se sont heurtées à la complexité inévitable des montages, le modèle à constantes localisées, identique au modèle à compartiments en pharmacocinétique, n'a qu'un intérêt anecdotique (3).

Henri Tachoire dans ses œuvres

La calorimétrie est une discipline en constante évolution: chaque palier de sensibilité lui ouvre un domaine d'applications nouveau. Au début du siècle dernier Rutherford a pu mesurer le nombre d'Avogadro par la chaleur dégagée d'un nombre mesurable de désintégrations radioactives. Aujourd'hui le nombre de micro-calorimètres en service dans le monde se compte en centaines de mille, pour des plages de travail depuis la température de l'azote liquide jusqu'à 1500 degrés Celsius et au-delà ; avec des applications dans la métallurgie, la biologie, l'industrie nucléaire, etc. On retrouve la signature d'Henri Tachoire dans tous ces domaines.

La bombe calorimétrique

Pour son travail de thèse Henri Tachoire a miniaturisé la bombe calorimétrique en platine pour la mesure des chaleurs de combustion ; *miniaturiser* veut dire réduire la capacité calorifique de la cellule qui soustrait à la mesure une partie de la chaleur de combustion. Il innove aussi en introduisant un étalonnage chimique à l'acide benzoïque. La bombe d'Henri Tachoire permet d'enregistrer une réaction de combustion de quelques joules. C'est très peu, l'énergie d'un briquet approche le mégajoule. Ce travail attire l'attention de la Société Européenne de Propulsion qui prépare le moteur Viking pour la fusée Ariane. Avec la SEP Henri Tachoire construit une bombe rotative qui améliore encore la précision des mesures. Il perfectionne la cellule d'évaporation dans le calorimètre Calvet.

Toujours pour sa thèse il a développé la mesure des chaleurs de rayonnements, combustions, réactions photochimiques mais aussi rayonnement du laser à rubis, le premier laser installé à Marseille en 1964, l'un des premiers en France, quatre ans seulement après la mise au point du laser par Théodore Maiman.

En 1970 l'Institut de Microcalorimétrie et de Thermogenèse éclate en deux entités, le laboratoire de Thermochimie dirigé par Henri Tachoire et le Centre de Thermodynamique et de Microcalorimétrie dirigé par Marc Laffitte. C'est ce dernier laboratoire qui poursuivra avec Pechiney la calorimétrie à haute température des sels

fondus, pour améliorer le rendement de la production d'alumine.

Thermodynamique des changements d'état

Henri Tachoire enrichit le microcalorimètre Calvet de montages qui permettent la mesure directe des grandeurs thermodynamiques associées aux changements d'état. Par exemple il mesure avec précision la chaleur de sublimation de l'acide benzoïque, puis il développe un calorimètre adiabatique qui améliore grandement l'analyse thermométrique, qui consiste à soumettre un échantillon de matière à une montée progressive de température et à observer les discontinuités de flux thermique qui traduisent les changements d'état.

Il fait évoluer l'analyse thermométrique en collaborant avec Paul Cléchet, de l'École Centrale de Lyon. C'est une qualité d'Henri Tachoire de nouer des collaborations en France et à l'étranger, et aussi de recruter les talents pour développer la discipline, on le verra plus loin.

Ensemble, Tachoire et Cléchet approfondissent la théorie et l'art de corriger les erreurs systématiques pour donner des valeurs plus exactes du taux d'impureté de l'échantillon. Le calorimètre adiabatique d'Henri Tachoire est capable de détecter 20 ppm, contre 50 ppm chez son concurrent américain Rossini du National Bureau of Standards (NBS) qui est la référence mondiale. Henri Tachoire a été sollicité pour rejoindre le NBS, honneur rarissime pour un chercheur français, il semble qu'on lui ait mis des bâtons dans les roues à Marseille pour l'empêcher de donner suite à cette proposition.

le traitement du signal : Jean-Paul Dubès

Le problème essentiel que s'est efforcé de résoudre Henri Tachoire c'est la reconstitution du phénomène thermique, à partir des enregistrements du calorimètre. C'est un problème très général, celui de la recherche des causes en voyant les effets. Qui n'a pas un jour souhaité la restitution d'une image nette à partir d'une silhouette vue à travers un verre dépoli ? Le problème a fait l'objet de nombreux travaux mathématiques. Dans les systèmes linéaires, comme le calorimètre, le lien entre l'entrée et la sortie est une équation de convolution avec la réponse impulsionnelle, celle qui résulte d'un bref apport de chaleur. La solution, si elle existe, n'est pas toujours exploitable, car l'opérateur n'est pas toujours continu, elle est instable, une variation minime dans les données, entraîne une variation énorme de la solution. C'est ce que les mathématiciens appelle *un problème mal posé*, sans qu'il n'y ait rien de désobligeant pour ceux qui les posent. Ce type de problèmes a fait l'objet de nombreux travaux, comme le traité de Thikonov et Arsenine. (4)

Il était clair que l'accès à la thermogenèse ne serait possible qu'au prix d'un traitement du signal, tel qu'il commence à se répandre dans d'autres domaines, comme le radar ou le pilotage des fusées.

Pour l'aborder Tachoire s'adjoint Jean-Paul Dubès dont il dirige la thèse et qui restera son collaborateur pour de longues années. Dubès connaît les travaux de Laville et Camia, mais il ne s'attarde pas à y trouver la justification de la forme de la réponse impulsionnelle. Il adopte la forme de somme finie d'exponentielles comme une donnée empirique, cela lui suffit pour construire la déconvolution. Cette forme est plus qu'une simple observation empirique, c'est une propriété de l'équation de la chaleur, lorsqu'on la résout par la méthode de Green (5). Dans la théorie cette somme est infinie, dans le modèle de Dubès et Tachoire, le nombre de termes est limité à 3.

Si on ajoute que le signal d'entrée commence par être nul, ainsi que ses 2

premières dérivées, la fonction de transfert, c'est-à-dire la transformée de Laplace de la réponse impulsionnelle prend une forme particulièrement simple :

$$\frac{(a_1\tau_1 + a_2\tau_2 + a_3\tau_3)/(1+p\tau_1)(1+p\tau_2)(1+p\tau_3)}{\tau_1, \tau_2, \tau_3 \text{ temps caractéristiques}}$$

et l'équation de convolution se résout en :

$$e(t) = s(t) + s'(t)(\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) + s''(t)(\tau_2\tau_3 + \tau_3\tau_1 + \tau_1\tau_2) + s'''(t)\tau_1\tau_2\tau_3$$

où $s(t)$ est le signal sorti du calorimètre, et $e(t)$ l'entrée issue de l'échantillon que l'on cherche.

On touche alors le phénomène d'instabilité dont parle Tikhonov : avec un excellent enregistrement du signal $s(t)$ on aura une bonne estimation de la dérivée première $s'(t)$, une estimation médiocre de la dérivée seconde $s''(t)$, et une estimation à peine acceptable de la dérivée troisième $s'''(t)$. Il n'est pas envisageable d'aller au-delà. C'est pourquoi Henri Tachoire se limite sagement à deux ou trois termes exponentiels, correspondant aux temps les plus élevés.

Le savoir-faire de Jean-Paul Dubès en électronique a été décisif. Il a construit le circuit électronique qui reproduit en miroir la fonction de transfert du calorimètre. À la sortie du circuit on recueille un signal qui reproduit la thermogénèse cherchée. Cette technique, qu'il appelle filtrage inverse, a fait l'objet d'un dépôt de brevet en 1976, accordé en 1979, au nom de Dubès seul. L'attitude d'Henri Tachoire est exemplaire:

D'abord il ne s'impose pas comme co-signataire ; mais surtout, alors que Dubès est un débutant (il ne soutiendra sa thèse qu'en 1985) Henri Tachoire adopte le procédé avec enthousiasme. Croyez moi, la plupart des directeurs de laboratoires français auraient demandé à leur jeune collaborateur de se calmer et d'adopter sagement les méthodes de leurs homologues américains.

Au cours des années 70 le traitement *analogique* des signaux commence à être concurrencé par le traitement *digital*, du fait de la disponibilité de chaînes d'acquisition rapides et de calculateurs bon marché. A la fin des années 70 Henri Tachoire se confronte avec Vicenç Torra, de l'Université de Barcelone, qui aborde les mêmes problèmes par la transformation de Fourier. La rivalité naissante fait place à l'estime réciproque et bientôt les équipes entament une collaboration durable. Torra et Tachoire publieront ensemble une trentaine d'articles illustrant la déconvolution du signal calorimétrique, pendant une vingtaine d'années. Henri Tachoire est tellement enthousiaste qu'il n'hésite pas à qualifier le calorimètre ainsi perfectionné d'oscillographe ! Autour de ce thème il a fédéré trois laboratoires : le laboratoire de Traitement du Signal de l'Insa de Lyon, le département de Thermologia de l'Université de Barcelone et son laboratoire de Thermochimie à l'université de Provence.

Titrages

Dans un montage extrêmement soigné, dû aussi à Dubès, on fait fonctionner le microcalorimètre en système ouvert. Les liquides titrants (essai et témoin) sont équilibrés dans le thermostat qui entoure leur cellule. Une puissance

constante produite dans la cellule de mesure donne un signal de sortie qui va déclinant car la capacité calorifique augmente au fur et à mesure du remplissage. Cet effet est pris en compte dans l'électronique de déconvolution. Il est ainsi possible d'accéder aux enthalpies de mélange des solvants, enthalpies d'excès et enthalpies molaires partielles de façon plus rapide et plus exacte que ce qui se faisait auparavant. Tachoire et Dubès ont ainsi analysé les mélanges binaires cyclohexane-benzène, pyridine-alcanes. La calorimétrie permet d'observer facilement la concentration micellaire critique, par exemple dans le sodium dodecyl sulfate. L'étude thermodynamique de ces mélanges est essentielle dans la chimie d'extraction, le raffinage, l'industrie pharmaceutique et la cosmétologie.

Les enthalpies molaires partielles ont été étudiées sur une variété de solutés, ioniques et non ioniques, en utilisant la même technique. Henri Tachoire reproduit avec David Atwood (Université de Manchester) la même collaboration qu'il a développé avec Vicenç Torra. Atwood étudie l'association de molécules par diffusion de la lumière, Tachoire étudie la même association par calorimétrie, il confrontent leurs résultats et nouent une collaboration qui vise à clarifier l'effet de substituants sur l'association de molécules médicamenteuses ou de colorants. Chemin faisant ils essayent de qualifier des modèles d'association. Dans le cas qui fait l'objet du second rapport d'étude de la convention Université-Région, ce sont des analogues de la prométhazine. Les expériences respectives de Atwood et Tachoire sont bien représentées par un modèle de polymérisation linéaire où n'intervient qu'une constante d'association. La valeur de la constante est le plus souvent similaire, dans l'une et l'autre technique.

La modélisation est comme la langue d'Ésope, la meilleure et la pire des choses. Elle consiste à représenter un phénomène ou un dispositif par un système d'équations entre objets mathématiques. La gravitation de Newton est une modélisation réussie. Mais si un modèle est trop compliqué avec trop de paramètres ajustables, il devient insignifiant car l'ajustement aux résultats expérimentaux devient trivial. Cela ne valide pas le modèle car la solution n'est pas unique ou n'est pas stable. C'est pourquoi il est si difficile d'évaluer la pertinence des modèles de climats. C'est la critique que l'on peut faire aux travaux sur les micelles où le modèle choisi est éloigné de celui des biochimistes. Les méthodes calorimétriques n'ont pas vocation à valider des modèles moléculaires, pas plus que le dessin des calorimètres. Henri Tachoire en est conscient, il le dit clairement en 2001 dans son chapitre « *Un inverseur de l'équation de la chaleur de Fourier : le calorimètre à conduction* ». (6)

Conclusion

Ce survol de l'activité scientifique d'Henri Tachoire laisse de côté ses ouvrages d'enseignement et d'histoire des sciences ; François Clarac, Nicolas Claire et Patrice Bret vous en parleront. Au terme de sa carrière scientifique Henri Tachoire laisse une trace durable au-delà de la sphère académique. Ingénieur des Poudres *honoris causa*, il fut l'un des six experts appelés à analyser l'explosion du site AZF.

Henri Tachoire a honoré l'université d'Aix-Marseille par son action d'homme de science et d'enseignant. On sait qu'il en a voulu au CNRS de détourner les meilleurs chercheurs et aux grandes écoles de détourner les meilleurs étudiants. Au regard de la situation actuelle on est tenté de critiquer cette attitude, mais on peut rêver d'une université qui sélectionnerait les étudiants, qui évaluerait et renouvellerait ses enseignants et qui serait gouvernée par un *board* de personnalités indépendantes et

non par les élus du personnel. Une université à l'américaine en somme, qui ramènerait le CNRS à son rôle d'agence de moyens et l'École Polytechnique à celui d'école militaire. Henri Tachoire pourra dire alors qu'il a eu raison avant les autres !

Bibliographie

1- Traité de Thermocinétique impulsionnelle
Frédéric, Marie Camia
Dunod, Paris 1967.

2-Théorie analytique de la propagation de la chaleur
Henri Poincaré
G. Carré ed. Paris 1895

3- Description du comportement des calorimètres à conduction à l'aide de modèles.
J. Navarro, E. Cesari, V. Torra, J.L. Macqueron, J.P. Dubès & H. Tachoire
Navarro & al *Thermochimica Acta* 52(1982)175-193

4- Méthodes de résolution des problèmes mal posés
A. Tikhonov & V. Arsénine
Éditions MIR, Moscou 1974.

5- Partial Differential Equations in Physics, p. 58
Arnold Sommerfeld
Academic Press, New-York 1949.

6- Des Cordes aux Ondelettes p. 403
Bernard Escudié, Claude Gazanhes, Henri Tachoire et Vicenç Torra
Publications de l'Université de Provence, Marseille 2001