

FLUORESCIENCES

# Thermo- dynamique

# Thermo

Nicolas Vernier

Catherine Even-Beaudoin

2<sup>e</sup> édition

DUNOD

Conception graphique de la couverture : Hokus Pokus Créations  
Création graphique de la maquette intérieure : Marse

**NOUS NOUS ENGAGEONS EN FAVEUR DE L'ENVIRONNEMENT :**



Nos livres sont imprimés sur des papiers certifiés pour réduire notre impact sur l'environnement.



Le format de nos ouvrages est pensé afin d'optimiser l'utilisation du papier.



Depuis plus de 30 ans, nous imprimons 70% de nos livres en France et 25% en Europe et nous mettons tout en œuvre pour augmenter cet engagement auprès des imprimeurs français.



Nous limitons l'utilisation du plastique sur nos ouvrages (film sur les couvertures et les livres).

© Dunod, 2020, 2024

11, rue Paul Bert, 92240 Malakoff  
www.dunod.com

ISBN 978-2-10-086217-7

# Table des matières

	Les selfies des auteurs .....	V
	Avant-propos .....	1
<b>CHAPITRE</b> <b>1</b>	<b>PRESSION ET TEMPÉRATURE</b> .....	2
	1 La pression .....	4
	2 La température .....	9
	3 Température et physique statistique .....	14
<b>CHAPITRE</b> <b>2</b>	<b>LE PREMIER PRINCIPE : CONSERVATION DE L'ÉNERGIE</b> .....	22
	1 Premier principe de la thermodynamique .....	24
	2 La capacité thermique .....	32
	3 L'enthalpie .....	37
<b>CHAPITRE</b> <b>3</b>	<b>LE SECOND PRINCIPE : COEFFICIENTS THERMODYNAMIQUES</b> .....	46
	1 Évolution et équilibre .....	48
	2 Comment calculer une variation d'entropie ? .....	54
	3 Coefficients thermodynamiques, propriétés .....	60
<b>CHAPITRE</b> <b>4</b>	<b>LES PROPRIÉTÉS DU CORPS PUR</b> .....	72
	1 Diagramme de phases du corps pur .....	74
	2 Coexistence de plusieurs phases .....	77
	3 Chaleur latente de changement d'état .....	83
<b>CHAPITRE</b> <b>5</b>	<b>LE POTENTIEL CHIMIQUE ET LES MÉLANGES</b> .....	94
	1 Une notion très utile : le potentiel chimique .....	96
	2 Le potentiel chimique d'un composé dans un mélange .....	100
	3 L'équilibre biphasique d'un mélange .....	103
	4 L'osmose .....	106
	5 Le cas de l'air humide .....	108
<b>CHAPITRE</b> <b>6</b>	<b>LES MOTEURS THERMIQUES</b> .....	116
	1 Fondements de la science des machines thermiques .....	118
	2 Étude de quelques moteurs .....	128
<b>CHAPITRE</b> <b>7</b>	<b>RÉFRIGÉRATION, CLIMATISATION ET POMPE À CHALEUR</b> .....	140
	1 Les grands principes de la réfrigération .....	142
	2 Le cycle de Rankine .....	145
	3 Les autres méthodes de réfrigération .....	153
	4 Le froid extrême .....	156

<b>LE CLIMAT TERRESTRE</b> .....	166
<b>1</b> Le climat terrestre .....	168
<b>2</b> Le changement climatique actuel .....	174
Corrigés .....	182
Bibliographie .....	207
Index .....	208
Crédits iconographiques .....	210

# Les selfies des auteurs

Nicolas Vernier



Je suis maître de conférences à l'université Paris Saclay. J'aime tout spécialement la thermodynamique pour son challenge intellectuel très spécifique. Par ailleurs, je fais des recherches expérimentales en magnétisme (physique du solide et des couches minces) au laboratoire Lumière, Matière et Interfaces à Orsay.

Catherine Even-Beaudoin



Je suis maître de conférences à l'université Paris Saclay. Je me suis intéressée à la physique dès l'adolescence. J'ai développé un goût particulier pour la thermodynamique, que j'enseigne depuis une dizaine d'années, en mettant l'accent sur ses applications concrètes actuelles. Je fais également de la recherche dans le domaine de la biophysique au laboratoire de Physique des Solides à Orsay.



# Avant-propos

De nombreux phénomènes naturels sont expliqués par la thermodynamique : l'eau qui gèle dans les caniveaux, la formation des nuages... Beaucoup d'objets impactant notre quotidien fonctionnent également à partir des principes de la thermodynamique : voitures (à essence ou Diesel), réfrigérateurs, centrales thermiques de production d'électricité par exemple.

Reprenons l'exemple des voitures : leur principe de fonctionnement a été trouvé dès la deuxième moitié du XIX<sup>e</sup> siècle. La thermodynamique s'est fortement développée à cette époque, à travers ses applications. On peut dire qu'elle est avec l'électromagnétisme la science qui a permis l'explosion technique de la révolution industrielle, et a posé les principes scientifiques de base qui régissent toujours la société d'aujourd'hui.

Mais qu'est-ce que la thermodynamique ? Selon le Larousse, c'est « la science qui étudie les propriétés des systèmes où interviennent les notions de température et de chaleur ». Elle adopte un point de vue *macroscopique*, contrairement à la physique statistique qui est venue a posteriori justifier ses principes par des considérations microscopiques. Dans le cadre de cet ouvrage, nous nous limiterons la plupart du temps au point de vue macroscopique. De plus, nous adopterons un point de vue essentiellement physique et laisserons de côté la thermodynamique des réactions chimiques.

Ce livre présente ainsi les bases de la thermodynamique physique, correspondant à un niveau scientifique de première ou de deuxième année de licence. Il comporte huit chapitres. Les trois premiers chapitres donnent les bases : notion de pression et de température (chapitre 1), premier et second principes (chapitres 2 et 3). Les chapitres suivants sont des applications de ces principes à des situations particulières : changements d'état d'un corps pur (chapitre 4), machines thermiques (chapitres 6 et 7), étude du climat terrestre (chapitre 8). Le chapitre 5 aborde la notion importante de potentiel chimique, très utile aussi pour la chimie, et ses nombreuses applications.

Vu le contexte environnemental actuel (chapitre 8), une utilisation optimale de l'énergie est nécessaire, et c'est précisément un des points forts de la thermodynamique, qui est donc non seulement la science du passé et du présent, mais également celle de l'avenir.

Les auteurs remercient chaleureusement Abdelkader Anakkar, Emmanuel Beaudoin, François-Marie Bréon, Hanna Enriquez, Alain Mazaud, Jean-Marcel Rax et Emmanuelle Rio, pour leur relecture attentive et constructive de cet ouvrage.

# Pression et température

## Pour bien démarrer

- 1. La plus basse température accessible est :**
  - a.  $-273,15\text{ °C}$  ;
  - b.  $0\text{ °C}$  ;
  - c.  $-45\text{ °F}$  ;
  - d.  $-196\text{ °C}$ .
- 2. Une température peut se mesurer avec :**
  - a. un voltmètre ;
  - b. un manomètre ;
  - c. un teslamètre ;
  - d. un thermomètre.
- 3. La force pressante qui s'exerce sur un objet plongé dans un fluide dépend :**
  - a. de la rugosité de la surface de l'objet ;
  - b. du volume de l'objet ;
  - c. de la pression du fluide en contact ;
  - d. de la viscosité du fluide en contact.
- 4. Dans le système international, une pression s'exprime en :**
  - a. pascal (symbole : Pa) ;
  - b.  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$  ;
  - c.  $\text{N}\cdot\text{m}^{-3}$  ;
  - d. tesla (symbole : T).

Réponses p. 182

## Objectifs de ce chapitre

- Définir la pression dans le cadre de la mécanique, via la notion de force.
- Maîtriser la loi de l'hydrostatique dans le cas des fluides incompressibles.
- Introduire la température, paramètre central de la thermodynamique.
- Revoir la loi des gaz parfaits.
- Donner un sens concret à la température via la physique statistique.

# CHAPITRE

# 1

*La pression sous l'eau varie avec la profondeur. Les bulles de gaz qui s'échappent de la bouche des plongeurs remontent vers la surface à cause de la poussée d'Archimède et grossissent au fur et à mesure de la remontée en fonction de la pression locale selon les propriétés des gaz.*



*La thermodynamique a commencé à se développer grâce à la compréhension de deux paramètres fondamentaux : la pression et la température. Le premier paramètre permet de calculer les forces s'exerçant sur un objet donné dans un fluide ou sur les parois fictives qui limitent un volume de fluide. À partir de là, il devient possible de calculer le travail de ces forces ainsi que les échanges d'énergie associés. La température est un paramètre encore plus central, elle caractérise l'énergie emmagasinée dans un système sous forme microscopique.*

# 1 La pression



■ *Evangelista Torricelli (1608-1647) est un physicien et mathématicien italien. Il est notamment connu pour l'invention du baromètre, et ses travaux sur la pression.*



■ *Blaise Pascal (1623-1662) est un physicien, mathématicien et philosophe français. Il a notamment prouvé, avec son « expérience des liquides », l'existence d'une pression atmosphérique.*

Figure 1.1

Force de pression infinitésimale s'exerçant sur un élément de surface  $dS$ .

Historiquement, le premier paramètre bien compris a été la pression grâce aux expériences et aux réflexions de Evangelista Torricelli et de Blaise Pascal.

## 1.1 Forces de pression

Selon le principe d'Archimède, tout corps plongé dans un fluide subit une poussée égale en amplitude au poids du volume de fluide déplacé. Ceci est un résultat global, le point d'application de cette force n'apparaît pas clairement, ce qui est normal car il n'est pas bien défini : il s'agit d'une résultante constituée par la somme de forces infinitésimales s'exerçant en une multitude de points. Ces forces sont dues aux chocs à l'échelle microscopique des molécules du fluide sur les parois du corps.

En effet, en pratique, les forces de pression s'exerçant sur un objet donné nécessitent un contact direct entre cet objet et les éléments extérieurs. Ce contact a lieu à l'interface entre l'objet et l'extérieur, c'est-à-dire au niveau de la surface qui délimite son volume.

Il s'agit donc de déterminer les forces locales : l'idée est simple, la force qui s'exerce sur un petit élément  $dS$  de cette surface est normale au plan tangent local et son amplitude proportionnelle à la surface  $dS$ .

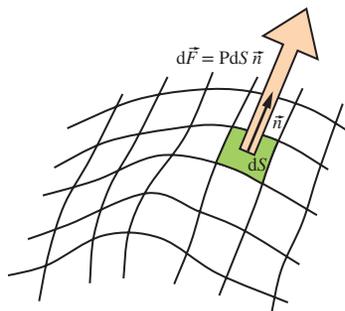
### Définition

Le paramètre de proportionnalité entre la force appliquée à un élément de surface  $dS$  et l'aire de cet élément est appelé la **pression**. Elle est notée en général  $P$ . C'est une quantité toujours positive dans les situations couramment rencontrées. La force engendrée par la pression s'écrit :

$$d\vec{F} = PdS\vec{n}$$

où  $\vec{n}$  est le vecteur unitaire orthogonal à l'élément de surface, dirigé vers l'intérieur du volume délimité par la surface globale.

Dans le système international, l'unité de pression est le pascal, l'abréviation est « Pa ». Le Pascal peut s'exprimer à l'aide des unités de base :  $1 \text{ Pa} = 1 \text{ N}\cdot\text{m}^{-2} = 1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$ .



## 1.2 Équilibre mécanique d'un fluide, poussée d'Archimède

En pratique, l'un des fondements de la thermodynamique est la détermination de l'état d'équilibre d'un système. La première condition d'équilibre est de nature

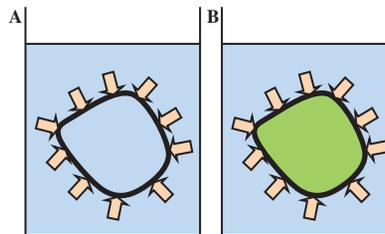
mécanique, il faut que la somme des forces et la somme des moments des forces qui s'exercent sur le système considéré soient nulles. Pour un volume de fluide, cela signifie que le poids du fluide est exactement compensé par les forces de pression. Si le fluide est remplacé par un autre objet occupant exactement le même volume, cela ne change nullement les forces de pression. Ceci a pour conséquence que la résultante des forces de pression s'exerçant sur cet objet doit être opposée au poids du volume de fluide dont l'objet a pris la place. Cette force est connue depuis l'Antiquité et porte le nom de son découvreur, c'est la **poussée d'Archimède**. Elle peut s'exprimer de la façon suivante :

$$\vec{F} = -\rho V \vec{g}$$

où  $\rho$  est la masse volumique du fluide,  $\vec{g}$  l'accélération de la pesanteur et  $V$  le volume de l'objet.

**Figure 1.2**

*La poussée d'Archimède : que le volume entouré soit rempli par un fluide (A) ou un solide (B ; le liquide a été remplacé par un objet vert), les forces s'exerçant sur ce volume sont identiques.*



La pression variant avec l'altitude, les forces infinitésimales s'exerçant à l'interface entre le fluide et l'objet ne se compensent pas. La force de pression totale s'exerçant sur le volume considéré ne dépend pas de ce qu'il y a dans ce volume, elle est identique que ce volume soit occupé par un objet ayant exactement cette forme ou qu'il soit simplement rempli avec le même liquide que celui contenu dans le reste du récipient.

Dans le cas des gaz dont la masse volumique est en général très faible, pour des hauteurs ne dépassant pas quelques mètres, la différence de pression qui apparaît entre le point le plus haut et le point le plus bas est très inférieure à la pression atmosphérique. Typiquement, pour de l'air à pression atmosphérique, la variation de pression entre l'altitude de  $z = 0$  m et l'altitude  $z = 1$  m vaut approximativement 10 Pa, la pression atmosphérique étant de l'ordre de  $10^5$  Pa. Il y a donc quatre ordres de grandeur entre ces deux quantités, et, en première approximation, pour un système gazeux de hauteur inférieure à quelques mètres, l'équilibre se traduit par une pression sensiblement identique partout. La poussée d'Archimède est alors négligeable.

**Attention !** Dans le cas des liquides, la force d'Archimède n'est plus négligeable, car la masse volumique des liquides est beaucoup plus élevée. Typiquement, entre de l'air à pression atmosphérique et de l'eau liquide, le rapport des masses volumiques est de l'ordre de 1 000.

**FOCUS**



**Influence de l'altitude sur la pression de l'air**

L'approximation de la pression constante d'un gaz n'est valable que dans le cas de hauteurs inférieures à quelques mètres. Pour des variations d'altitude plus élevées, la masse volumique de l'air ne peut plus être négligée et sa pression décroît au fur et à mesure que l'altitude croît (voir l'exercice 2 du chapitre 8, p. 180).

Ce phénomène est bien connu des amateurs de randonnée en montagne : la pression diminuant, la quantité d'oxygène inspirée se réduit et l'essoufflement est d'autant plus rapide que l'altitude est plus élevée. Au-delà de 4 000 m d'altitude, la pression devient tellement faible (moins de la moitié de la pression au niveau de la mer) que le corps humain peut manquer d'oxygène et des problèmes physiologiques tels que des œdèmes pulmonaires peuvent apparaître en cas d'ascension trop rapide. En montant suffisamment lentement, le corps humain parvient à s'adapter jusqu'à 7 000 m. Au-delà, un apport d'oxygène supplémentaire devient nécessaire. La majorité des alpinistes qui atteignent le sommet de l'Everest doivent y avoir recours. La loi donnant la pression en fonction de l'altitude est utilisée dans les altimètres, ces derniers mesurant en fait la pression, laquelle est ensuite convertie en altitude.



■ Sir Edmund Hillary (1919-2008) et le sherpa Tensing Norgay (1914-1986) furent les premiers hommes à atteindre le sommet de l'Everest (1953). Ils utilisèrent des masques à oxygène dans la dernière partie de l'ascension.

**1.3 Loi de l'hydrostatique pour les fluides incompressibles**

**Définition**

Un **fluide incompressible** est un fluide dont la masse volumique ne dépend pas de la pression.

De manière générale, les liquides peuvent être considérés comme incompressibles, ce qui signifie que leur masse volumique  $\rho$  est indépendante de la pression. En effet, les pressions maximales facilement accessibles en pratique ne dépassent pas 200 bar =  $2 \times 10^7$  Pa (les unités de pression usuelles sont détaillées dans la section 1.5.1 p. 9). Pour un liquide comme l'eau, la variation relative de masse volumique entre 1 bar (pression atmosphérique) et 200 bars est inférieure à  $10^{-3}$ , c'est-à-dire 0,1 %, et peut être négligée dans la majorité des cas.

Dans le cas d'un fluide incompressible, la pression est liée à la pesanteur. En effet, pour atteindre l'équilibre mécanique d'un objet ou d'un volume de fluide, les forces de pression doivent compenser les forces de pesanteur. Cela conduit à l'équation connue sous le nom de **loi de l'hydrostatique** :

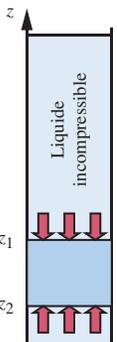
$$P + \rho gz = \text{constante}$$

où  $P$  est la pression,  $\rho$  la masse volumique du fluide,  $g$  l'accélération de la pesanteur et  $z$  l'altitude. L'axe ( $Oz$ ) est orienté vers le haut.

Cas d'une colonne de liquide dans une éprouvette (figure 1.3) : considérons la tranche de liquide comprise entre les cotes  $z_1$  et  $z_2$ . En  $z_1$ , les forces de pression dues au liquide situé au-dessus de  $z_1$  induisent la force  $\vec{F}_1$ , dont la composante  $F_{1,z}$  vaut :

$$F_{1,z} = -P(z_1)S$$

où  $S$  est la section de l'éprouvette.



**Figure 1.3** ▲

Bilan des forces dans une éprouvette de section constante remplie avec un liquide.

En  $z_2$ , les forces de pression sont de sens opposé, ce qui donne :

$$F_{2,z} = P(z_2)S$$

La résultante  $F_T$  vaut donc :

$$F_{T,z} = F_{1,z} + F_{2,z} = [P(z_2) - P(z_1)]S$$

Or, d'après la loi de l'hydrostatique, la différence de pression vaut :

$$P(z_2) - P(z_1) = \rho g(z_1 - z_2)$$

Le volume de cette tranche de liquide étant  $V = S(z_1 - z_2)$ , il en résulte  $F_{T,z} = \rho Vg$ , c'est-à-dire l'opposé du poids de cette tranche de liquide, comme annoncé par la poussée d'Archimède.

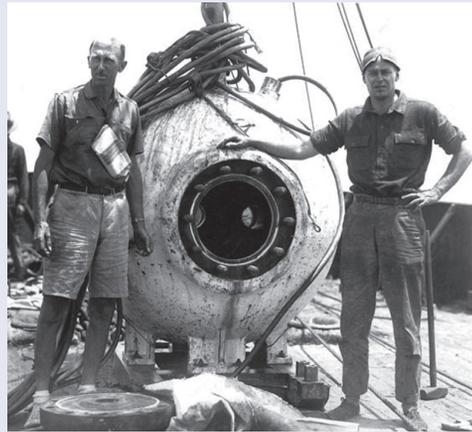
Notons que la loi de l'hydrostatique ne requiert que l'hypothèse d'incompressibilité du fluide, elle est donc valable quelle que soit la forme du récipient.

## FOCUS



### La pression au fond des mers

Certaines fosses océaniques peuvent atteindre une profondeur supérieure à dix mille mètres. L'application de la loi de l'hydrostatique prédit une pression de l'ordre de mille fois la pression atmosphérique. Pour aller explorer ce qui se passe à de telles profondeurs, l'homme a construit des bathyscaphes. L'observateur se trouve dans un volume maintenu à pression atmosphérique. Ce volume a une forme sphérique, qui est la forme optimale pour résister aux pressions énormes des abysses. La forme ne fait pas tout, la paroi doit aussi être très solide, elle est constituée d'acier et son épaisseur peut dépasser dix centimètres.



*Bathysphère : ancêtre du bathyscaphe moderne, les explorateurs des grands fonds restent à pression atmosphérique à l'intérieur de la sphère. Le problème était l'absence d'alimentation en air frais, qui limitait la durée de la plongée. Les bathyscaphes ont conservé cet élément sphérique, une structure supérieure en équilibre avec la pression des profondeurs a été ajoutée, dans laquelle se trouve un appareillage permettant de renouveler l'air à l'intérieur de la sphère.*

## 1.4 Travail des forces de pression

Dans le cas d'une transformation durant laquelle l'équilibre de pression est vérifié, en supposant la pression appliquée constante, pour une petite variation de volume  $dV$  du système étudié, le travail infinitésimal  $\delta W$  reçu par ce système vaut :

$$\delta W = -PdV$$

**Notation :** Pour des petites évolutions, la variation d'une quantité qui ne dépend que de l'état du système (par exemple, son volume) est notée  $dV$  pour rappeler qu'il s'agit d'une petite quantité. Lorsque la quantité considérée (par exemple, un travail) est associée à une transformation infinitésimale, pour marquer la différence de nature par rapports aux grandeurs d'états, la lettre d est remplacée par son équivalent grec  $\delta$ .

### Définition

Une transformation est dite **isobare** si la pression reste constante durant toute l'évolution.

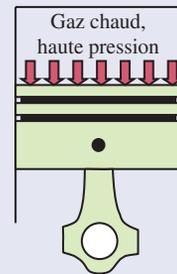
Cas d'une transformation isobare :  $W = -P(V_F - V_I)$ , où  $V_F$  est le volume du système considéré à l'état final et  $V_I$  celui à l'état initial.

Ce travail est une quantité algébrique : si le système reçoit de l'énergie sous forme d'un travail mécanique des forces de pression,  $W$  sera positif. En revanche, s'il fournit de l'énergie à un autre système extérieur,  $W$  sera négatif.



### La force motrice des moteurs

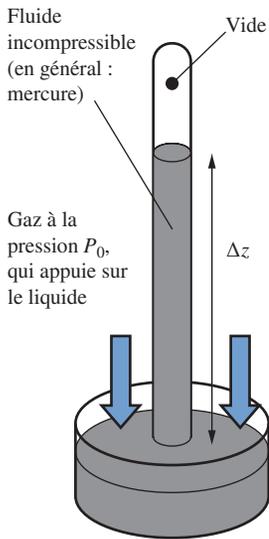
Les moteurs à explosion sont constitués d'un ensemble de pistons pouvant coulisser dans des cylindres. Le gaz emprisonné dans le cylindre est porté à haute pression lors de son chauffage via la combustion du carburant. Le gaz appuie alors sur le piston et le fait coulisser. Cette force est transférée aux roues via les différents organes de transmission pour faire avancer le véhicule.



*Représentation schématique d'un cylindre de moteur.*

## 1.5 Mesure de la pression

Les appareils mesurant la pression sont appelés **manomètre** ou **baromètre**, voire pressiomètre parfois. Le terme baromètre est essentiellement employé dans le cadre de la météorologie, le but étant de prédire l'évolution du temps grâce aux fluctuations de pression. Ce sont donc des appareils qui mesurent la pression de manière très précise, mais qui ne travaillent que dans un intervalle de pression très restreint centré sur la pression atmosphérique. Dans tous les autres cas, le terme consacré est plutôt manomètre.



**Figure 1.4** ▲  
Le baromètre de Torricelli.



**Manomètre de pression relative :** la pression nulle absolue correspond à  $-1\,000$  mbar si la pression atmosphérique est de 1 bar.

### 1.5.1 Le florilège des unités usuelles

Le pascal est une unité assez faible comparée à la pression atmosphérique, il existe de nombreuses autres unités hors système international plus couramment utilisées.

- Le bar :  $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$ , elle est utile pour indiquer la pression atmosphérique qui est sensiblement égale à 1 bar.
- L'atmosphère : c'est la pression moyenne qui règne sur la Terre au niveau de la mer, symbole :  $1 \text{ atm} = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$ .
- Le kilogramme par centimètre carré : c'est la pression qui correspondrait à la force de pesanteur d'une masse d'un kilogramme qui appuierait sur une surface d'un centimètre carré,  $1 \text{ kg}\cdot\text{cm}^{-2} = 0,981 \times 10^5 \text{ Pa}$ .
- Le PSI : abréviation de *Pound per Square Inch* (livre par pouce carré, en français), c'est l'équivalent du kilogramme par centimètre carré, mais dans les unités américaines,  $1 \text{ PSI} = 6\,985 \text{ Pa}$ . C'est l'unité de référence aux États-Unis.
- Le torr est issu du premier baromètre conçu par Torricelli, aussi appelé « millimètre de mercure »,  $1 \text{ torr} = 1 \text{ mmHg} = 133,33 \text{ Pa}$ .

On peut noter que le kilogramme par centimètre carré, l'atmosphère et le bar sont des unités très voisines, et bien des manomètres ne sont pas assez précis pour faire la différence entre ces unités. Les manomètres utilisés pour contrôler la pression des pneus utilisent le bar ou le kilogramme par centimètre carré.

**Exemple** • Le baromètre de Torricelli est obtenu avec une cuve remplie de mercure et un tube lui aussi rempli initialement de mercure. En retournant le tube et en plongeant son extrémité libre dans la cuve tout en faisant attention de ne pas introduire d'air dans le tube, il se produit une chute du niveau de mercure dans la partie supérieure fermée du tube. L'air n'ayant pas pu s'introduire, cette zone est donc vide, et la pression qui y règne est nulle. Il ne reste plus qu'à appliquer la loi de l'hydrostatique, pour en déduire la pression atmosphérique selon la relation  $P = \rho g(z_C - z_B)$ .

### 1.5.2 Notion de pression relative

Les manomètres mesurent en fait une différence de pression par rapport à une pression de référence. Pour mesurer la pression absolue, il faut utiliser une cellule mise sous vide, ayant par conséquent une pression nulle. Mais, très souvent, il est plus simple de prendre comme pression de référence la pression atmosphérique. C'est le cas des manomètres utilisés pour contrôler la pression des pneus. Pour retrouver la pression absolue, il ne faut pas oublier d'ajouter la pression atmosphérique, en général un bar, à la valeur lue pour ce type d'appareil.

## 2 La température

De manière naturelle, l'être humain est sensible à la sensation de chaud et de froid. Cela est très qualitatif et les physiciens ont introduit la notion de température pour essayer de quantifier l'intensité de ces sensations. Entre les premières mesures de température et la pleine compréhension de cette notion, il y a eu une longue démarche qui a demandé plusieurs siècles de réflexion de la part des physiciens.

## 2.1 Premières références de température

Au xvii<sup>e</sup> siècle, des scientifiques ont créé le premier **thermomètre** moderne. Il s'agissait d'un appareil à dilatation de liquide. L'appareil consiste en un réservoir de liquide surmonté par une colonne très fine dans laquelle le liquide peut monter. Lorsque la température augmente, le liquide se dilate et monte dans la colonne. En mesurant la hauteur de la colonne de liquide, on peut en déduire la température. Ce type de thermomètre est toujours très utilisé de nos jours.



*Un colorant permet de bien voir la hauteur de la colonne d'alcool. Le réservoir d'alcool se trouve tout en bas. Les premiers thermomètres de ce type utilisaient le mercure au lieu de l'alcool. Les vapeurs de mercure étant très toxiques, cela posait un problème en cas de casse du thermomètre et ce liquide a été remplacé par l'alcool.*

**Figure 1.5**   
 Le thermomètre à alcool.

Un tel appareil est facile à fabriquer, le problème suivant a été de trouver comment le calibrer. Les avancées du xviii<sup>e</sup> siècle ont permis de mettre en évidence plusieurs phénomènes qui se produisent dans des conditions très précises. Les scientifiques de la Révolution française en sélectionnèrent deux pour définir une échelle de température : le point de solidification de l'eau pure, qui définit la température de 0 °C, et le point de vaporisation de l'eau pure à la pression atmosphérique, qui définit la température de 100 °C. Cette échelle de température porte le nom d'**échelle Celsius**.

### FOCUS



#### L'échelle Fahrenheit

La première échelle de température est due à un physicien allemand nommé Gabriel Fahrenheit (1686-1736). Elle était basée sur des références d'une précision très relative, 100 °F étant défini comme la température du corps d'un cheval. Avec la progression de la science et la Révolution française, cette échelle fut remplacée par l'échelle Celsius définie de manière plus rigoureuse. Elle est toutefois encore utilisée en Amérique du Nord.

Symbole : °F

Règle de conversion :  $T \text{ (en } ^\circ\text{C)} = [T \text{ (en } ^\circ\text{F)} - 32]/1,8$

## 2.2 Modèle du gaz parfait, zéro absolu

C'est grâce aux propriétés des gaz que la notion de température a pu prendre un sens concret et être reliée à l'énergie cinétique microscopique du système. Historiquement, la loi des **gaz parfaits** a été découverte de manière expérimentale dès la fin du xviii<sup>e</sup> siècle.

### 2.2.1 Loi de Boyle Mariotte

À la fin du XVII<sup>e</sup> siècle, Robert Boyle et Edme Mariotte trouvèrent expérimentalement que, pour une température  $T$  donnée, le produit entre la pression  $P$  et le volume  $V$  occupé par un gaz était constant. Ceci peut se traduire par la loi suivante :

$$PV = f(T)$$

**Figure 1.6**  
Dispositif  
expérimental pour  
tester la loi de  
Boyle-Mariotte.



La loi de Boyle-Mariotte est très facile à vérifier, elle nécessite un matériel élémentaire : une seringue et un manomètre. Il suffit de faire varier le volume intérieur de la seringue en poussant le piston et de lire la pression sur le manomètre pour chaque volume. En pratique, l'hypothèse de la température constante est vérifiée, car le temps caractéristique pour atteindre l'équilibre thermique est très court sur un petit volume de ce type.

### 2.2.2 Loi de Charles

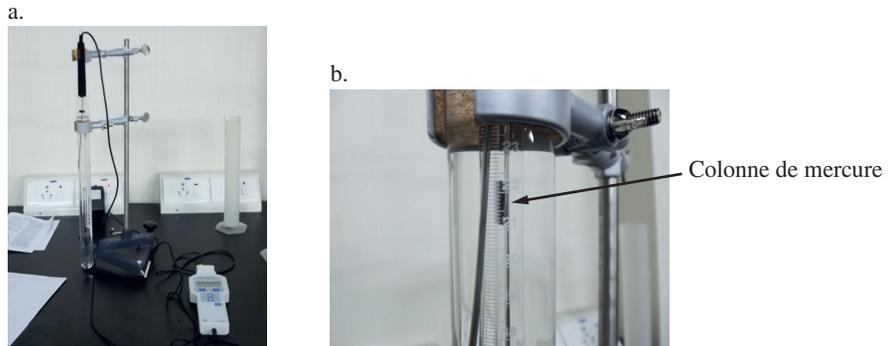
L'étape suivante fut plus délicate et nécessita un siècle de réflexion : cela commença avec Jacques Charles, qui trouva que le volume était une fonction affine de la température lorsque la pression est constante, c'est-à-dire qu'elle suivait une loi du type :  $V = V_0 + \alpha T_C$ , où  $T_C$  est la température exprimée en degré Celsius et  $\alpha$  est une constante si la pression est constante, autrement dit,  $\alpha$  est une fonction de  $P$ .

Or, dans l'échelle Celsius, la position de la température zéro avait été choisie de manière arbitraire. En effet, la fusion de la glace est un phénomène qui se produit dans des conditions bien définies et parfaitement reproductibles, mais l'expérience avait montré que, selon les substances étudiées, la température de fusion peut être très différente, aussi bien inférieure que supérieure à  $0^\circ\text{C}$ . Cette température de  $0^\circ\text{C}$  n'apparaît donc pas comme une valeur universelle. Ainsi, à l'aube du XIX<sup>e</sup> siècle, il y avait un présupposé selon lequel la température pouvait varier de  $-\infty$  à  $+\infty$ , avec un point zéro origine arbitraire. Rien n'interdisait donc de changer cette origine et de la décaler.

Avec la **loi de Charles**, une origine plus universelle apparaît. En effet, cette loi peut se réécrire sous la forme suivante :

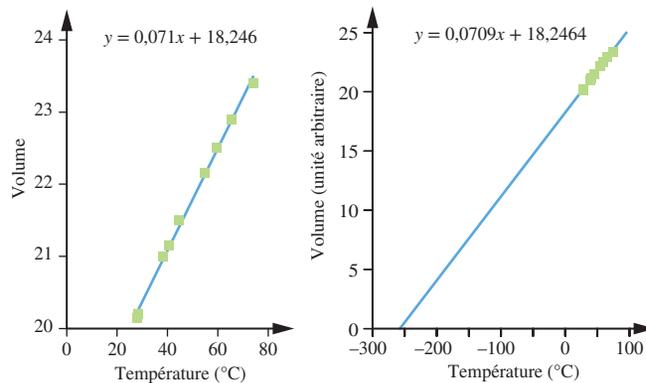
$$V = \alpha(T_C + T_0) \quad \text{avec } T_0 = V_0/\alpha$$

En décalant la position du zéro de température de  $T_0$ , la loi de Charles prend la forme simple  $V = \alpha(P)T$ . Cela fixe la température du nouveau **zéro de température**, que nous qualifierons de zéro absolu. Sa position dans l'échelle Celsius a pu être déterminée avec une très bonne précision et a été trouvée à  $-273,15^\circ\text{C}$ .



**Figure 1.7**  
Dispositif expérimental pour tester la loi de Charles.

L'air est emprisonné dans un tube gradué (a), une colonne de mercure sert de bouchon étanche dans la partie supérieure (b). Ce bouchon peut coulisser dans le tube pour que le volume du gaz emprisonné s'adapte à la température. Le tube est mis dans un bain-marie (gros tube, qui est rempli initialement d'eau bouillante). Au fur et à mesure que l'eau se refroidit, la température diminue et la hauteur du bouchon de mercure donne le volume de l'air.



**Figure 1.8**  
Détermination expérimentale du zéro absolu selon la loi de Charles.

Mesure expérimentale du volume occupé pour une quantité d'air fixe à pression constante en fonction de la température. En dépit de la gamme relativement étroite sur laquelle il a été possible de faire les mesures, l'extrapolation vers le volume nul (graphique de droite) permet de trouver la température du zéro absolu.

### 2.2.3 Loi de Gay-Lussac

La loi de Boyle-Mariotte a introduit une fonction  $f(T)$  inconnue. La loi de Charles permet de déterminer cette loi. En effet, avec la nouvelle référence de zéro déduite de l'extrapolation à volume nul, la loi de Charles conduit à :

$$f(T) = PV = P \cdot \alpha(P)T$$

La fonction  $f$  étant indépendante de  $P$ , le produit  $P \cdot \alpha(P)$  doit être indépendant de  $P$ , ce qui implique que la fonction  $\alpha$  est de la forme  $\alpha(P) = K/P$ , où  $K$  est une constante. Cela mène à l'équation d'état suivante :

$$PV = KT$$

D'après ce résultat, en mesurant  $P(T)$  à volume constant, il doit y avoir de nouveau une relation de proportionnalité. Effectivement, quelques années plus tard, Louis Joseph Gay-Lussac montra que la pression était elle aussi une fonction affine de la température lorsque le volume occupé par le gaz est constant. En extrapolant la pression vers zéro, il trouvait comme température limite le zéro absolu obtenu par Jacques Charles, en accord avec la loi déduite plus haut.

### Définition

Lorsque le volume est constant, l'évolution est dite **isochore**.



**Figure 1.9**  
Dispositif  
expérimental pour  
tester la loi de  
Gay-Lussac.

*La bouteille à l'intérieur du bain-marie est remplie d'air, le tuyau sortant de la bouteille permet de mesurer la pression à l'intérieur de la bouteille.*

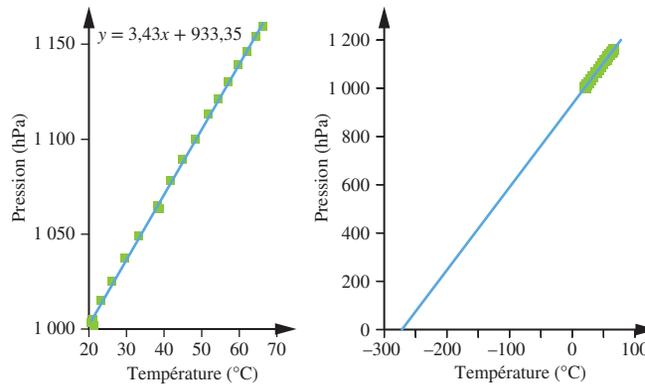
### 2.2.4 Loi d'Avogadro et loi du gaz parfait

Quelques années après Louis Joseph Gay-Lussac et Jacques Charles, Amedeo Avogadro mit en évidence le rôle d'un paramètre supplémentaire : la quantité de matière. Il montra que le produit  $V/n$  était constant lorsque la pression et la température étaient fixes. La constante  $K$  introduite précédemment apparaît donc proportionnelle au nombre de particules. En introduisant le **nombre d'Avogadro**  $N_A = 6,0221367 \times 10^{23}$ , la loi prend alors la forme bien connue :

$$PV = nRT$$

où  $n$  est le nombre de moles de particules, c'est-à-dire le rapport  $N/N_A$ ,  $N$  étant le nombre total de particules.

**Figure 1.10**  
Détermination expérimentale du zéro absolu selon la loi de Gay-Lussac.



Mesure expérimentale de la pression pour une quantité d'air fixe occupant un volume constant en fonction de la température. De nouveau, en dépit de la gamme relativement étroite sur laquelle il a été possible de faire les mesures, l'extrapolation vers la pression nulle permet de trouver une température zéro de référence, qui est sensiblement identique à celle trouvée avec la loi de Charles.

### Définition

Un **gaz parfait** est un corps qui vérifie la relation  $PV = nRT$  à l'équilibre,  $P$  étant sa pression,  $V$  son volume,  $T$  sa température exprimée en Kelvin (voir définition de la température p. 16),  $R$  la constante des gaz parfaits en  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , et  $n$  le nombre de moles de particules. Cette relation est appelée loi des gaz parfaits.

Le gaz parfait est un très bon modèle pour décrire l'état d'équilibre des gaz. Pour trouver expérimentalement des écarts à cette loi, il faut soit disposer d'instruments de très haute précision, soit se placer dans des conditions extrêmes telles que le voisinage de la liquéfaction, soit faire des expériences très spécifiques telles que la détente de Joule-Thomson. Avec la précision des instruments de l'époque, cette loi est apparue comme parfaitement vérifiée aux pionniers de la thermodynamique, et il a fallu attendre le milieu du XIX<sup>e</sup> siècle pour mettre en évidence un écart à cette loi. En pratique, dans la majorité des cas usuels, les gaz sont peu denses (volume molaire élevé), ce qui a pour conséquence des écarts négligeables par rapport au modèle du gaz parfait, qui peut être appliqué tel quel.

## 3 Température et physique statistique

L'étude phénoménologique des gaz a permis de mettre en évidence certaines propriétés de la température. Mais la nature de ce paramètre est longtemps restée très abstraite. Il a fallu attendre la fin du XIX<sup>e</sup> siècle et les débuts de la physique statistique pour déboucher enfin sur une vision très concrète de ce qu'est la température. Cette branche de la physique permet de faire la liaison entre le microscopique et le macroscopique. Ainsi, au niveau microscopique, pour un gaz, des particules vont dans tous les sens et sont séparées par de l'espace vide, alors qu'au niveau macroscopique, cela semble n'être qu'un fluide continu qui peut exercer une pression sur une paroi. Partant des mouvements microscopiques, la physique statistique permet de calculer la force globale qu'exercent toutes ces particules sur la paroi étudiée et d'en déduire le paramètre macroscopique qu'est la pression.

### 3.1 Théorie cinétique du gaz parfait

Dans ce modèle, le gaz est constitué d'une multitude de particules, qui vont dans tous les sens, s'entrechoquent et viennent frapper les parois des récipients où le gaz a été enfermé. En pratique, ces particules sont constituées par les molécules d'air ou du gaz considéré. Le modèle utilise les principes de la mécanique classique et repose sur les hypothèses suivantes :

- le gaz se trouve dans l'espace tridimensionnel usuel, les trois composantes  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  de la vitesse sont indépendantes ;
- les particules sont de taille négligeable ;
- les particules interagissent entre elles via des chocs élastiques. En dehors de ces collisions, les interactions entre particules sont négligeables ;
- le poids est négligeable ;
- le milieu est **homogène** : les propriétés (nombre de particules par unité de volume, température locale, pression locale...) d'un volume échantillon pris au hasard dans le gaz ne dépendent pas de la position de ce volume ;
- le milieu est **isotrope** (implicitement, cela contient l'hypothèse du poids négligeable) : les propriétés sont identiques pour toutes les directions.

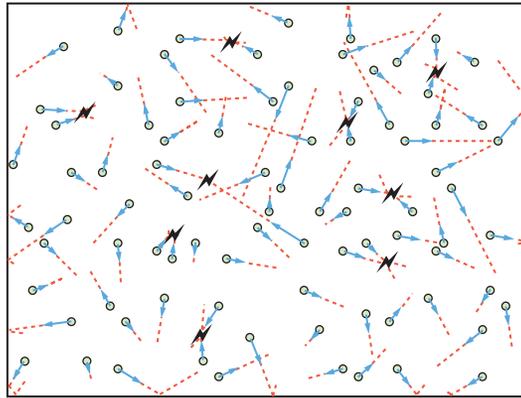


Figure 1.11

Représentation du mouvement des particules dans un gaz.

Les points verts représentent la position des particules à un instant donné, les flèches bleues représentent leur vitesse au même instant, les pointillés rouges représentent leur trajectoire pendant une courte durée  $dt$  qui suit l'instant considéré et les symboles « N » représentent des chocs se produisant durant  $dt$ , auquel cas la trajectoire subit un changement de direction.

Le but est de déterminer toutes les propriétés du gaz : énergie cinétique emmagasinée par les particules, pression exercée sur une paroi, voire des paramètres plus complexes tels que la viscosité ou le coefficient de diffusion thermique du gaz.

### 3.2 Loi de distribution des vitesses

La première étape de cette théorie est la détermination de la loi de distribution des vitesses, c'est-à-dire l'histogramme des vitesses des particules qui constituent le gaz. Pour ceci, il ne faut pas oublier le caractère vectoriel de la vitesse, qui est

décrite par un vecteur de composantes  $(v_x, v_y, v_z)$ . Pour chacune des composantes, par exemple  $v_x$ , pour une particule prise au hasard, il est possible de démontrer que la probabilité pour que la vitesse soit comprise entre  $v_x$  et  $(v_x + dv_x)$  vaut :

$$g(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \cdot \exp[-\beta v_x^2] dv_x$$

Du fait de l'isotropie, la loi de probabilité est identique pour les composantes  $v_y$  et  $v_z$ . L'établissement de cette relation fait apparaître un paramètre variable, qui a été noté  $\beta$ . Ce paramètre  $\beta$  doit être identique pour  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  du fait de l'isotropie.

### Définition

À une constante près, la **température** est l'énergie cinétique microscopique moyenne de translation des molécules d'un gaz parfait. Par définition, pour une molécule d'un gaz parfait monoatomique :

$$\langle E_C \rangle = \frac{3}{2} k_B T$$

$T$  étant la température absolue, elle s'exprime en Kelvin, le symbole de cette unité est  $K$ .  $k_B$  est appelée **constante de Boltzmann**. C'est une des grandeurs fondamentales que l'on retrouve de manière récurrente dans toute la physique. Elle vaut :

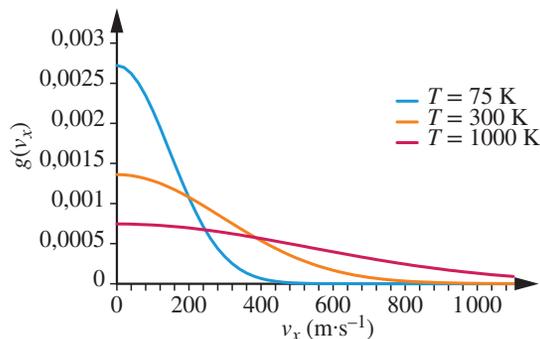
$$k_B = 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$$

- Dans le cas d'un gaz contenant différents types de particules, de masses différentes, à l'équilibre, l'énergie cinétique moyenne de chaque type de particules est identique. La vitesse moyenne des particules lourdes sera donc plus faible que celle des particules légères.
- Le paramètre  $\beta$  introduit dans la loi de distribution des vitesses s'exprime de manière très simple à l'aide de  $k_B T$  :

$$\beta = m/2k_B T$$

En utilisant directement la température, la loi de distribution des vitesses prend la forme suivante :

$$g(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right) dv_x$$



**Figure 1.12**  
Loi de distribution des vitesses des molécules d'air selon la température.

À la température de 300 K, soit à peu près à température ambiante, cela donne une vitesse moyenne parallèlement à  $(Ox)$  assez considérable de l'ordre de  $200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , cela correspond à la vitesse de croisière d'un avion de ligne, capable de faire Paris-Tokyo en 12 heures.

### 3.3 Zéro absolu de température

**Une énergie cinétique est toujours positive.** Il en résulte que l'énergie cinétique moyenne des molécules d'un gaz parfait ne peut être que positive : la température thermodynamique est toujours positive. Sa valeur minimale est zéro, elle correspond à la situation où plus rien ne bouge, tout est immobile.

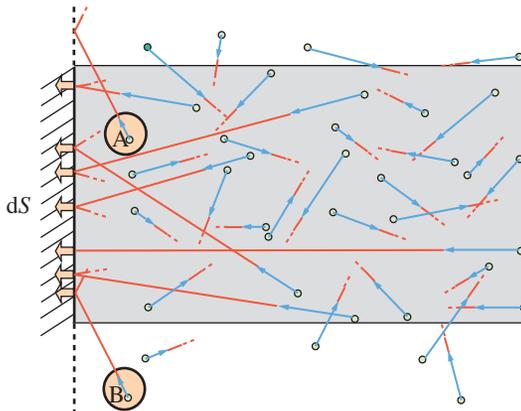
Le point de référence à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  de l'échelle Celsius correspond à la solidification de l'eau. Mais, cela ne signifie pas que plus rien ne bouge. En effet, les atomes continuent à osciller autour d'une position d'équilibre. L'amplitude de ces oscillations est d'autant plus grande que la température est élevée.

En outre, si l'eau est à l'état solide, l'air reste à l'état gazeux, ce qui montre l'existence de mouvements dans l'air et d'une énergie cinétique non nulle des particules d'air à  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ . D'ailleurs, parmi les particules qui composent l'air, notons la présence de quelques molécules d'eau résiduelles, qui demeurent donc à l'état gazeux (voir p. 108).

Comment déterminer la position du zéro absolu dans l'échelle Celsius ? La tentation est de situer ce zéro absolu à la température limite commune extrapolée lorsque la pression tend vers zéro à volume constant ou lorsque le volume tend vers zéro à pression constante (voir les lois de Charles et Gay-Lussac p. 11 et 12). Mais cela est-il en accord avec le modèle cinétique ébauché ici ? Pour répondre à cette question, il faut déterminer la pression prédite par ce modèle.

### 3.4 Pression cinétique

À partir de la théorie cinétique du gaz parfait, il devient possible d'expliquer l'origine des forces de pression : elles sont dues aux forces qui apparaissent lors des multiples chocs entre les molécules du gaz parfait et la paroi considérée.



**Figure 1.14**  
Mouvement des  
particules dans un  
gaz.

Les flèches bleues représentent la vitesse des particules à l'instant  $t$ , les lignes rouges leur trajectoire entre  $t$  et  $t + dt$ , et les flèches orange sur la paroi la force exercée par une particule durant un choc.

En utilisant la loi de distribution des vitesses, on peut estimer le transfert de quantité de mouvement réalisé en moyenne des molécules vers la paroi et en déduire ensuite la force moyenne s'exerçant sur un élément de surface  $dS$ . En identifiant cette force avec la définition de la pression, après un calcul un peu long, il apparaît un résultat remarquable :

$$PV = Nk_B T$$

où  $N$  est le nombre total de particules dans le volume  $V$ . En introduisant le nombre de moles de particules,  $N$  s'identifie à  $nN_A$ , où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro, et la loi peut se réécrire sous la forme suivante :

$$PV = nRT \quad \text{avec } R = N_A k_B$$

Si la loi des gaz parfaits a d'abord été établie de manière expérimentale, nous avons maintenant une explication quant à l'origine de cette loi basée sur les principes de la mécanique classique. Ce résultat est très important, il apporte une compréhension microscopique du comportement d'un gaz parfait, qui permet d'aller beaucoup plus loin. Par exemple, il est possible de déterminer de nombreux autres paramètres importants qui caractérisent les gaz, tels la conductivité thermique, le coefficient de diffusion ou la viscosité.

**FOCUS**



**L'isolation thermique**

De manière générale, les gaz sont de mauvais conducteurs thermiques et ils sont utilisés pour l'isolation thermique via les doubles vitrages (lame d'air) ou les mousses (polystyrène expansé : l'essentiel du volume consiste en des bulles d'air). Or, la conductivité thermique d'un gaz est proportionnelle à la vitesse moyenne des particules. La température définissant l'énergie cinétique, à température donnée, plus les particules seront lourdes, plus leur vitesse moyenne sera faible et plus leur conductivité thermique sera faible. C'est pourquoi, pour isoler thermiquement les bâtiments et les réfrigérateurs, les industriels proposent maintenant des mousses remplies de gaz lourds tels que le cyclopentane (gaz dont les molécules sont deux fois et demi plus lourdes que celles de l'air) au lieu d'air. À isolation équivalente, pour les tailles typiques des réfrigérateurs, cela permet d'augmenter le volume intérieur réfrigéré de l'ordre de 10 %.

## Ce qu'il faut retenir

- La température est une mesure de l'énergie cinétique moyenne des particules d'un gaz parfait. Par définition, en ne considérant que les mouvements de translation, l'énergie cinétique moyenne est identifiée à  $3k_B T/2$ , où  $T$  est la température et  $k_B$  la constante de Boltzmann.
- Une énergie cinétique étant toujours positive, la température thermodynamique est toujours positive. La température nulle correspond à la situation où toutes les particules sont immobiles. La température s'exprime en Kelvin, symbole K,  $0 \text{ K} = -273,15 \text{ }^\circ\text{C}$ .
- Loi de distribution des vitesses : dans un gaz parfait à l'équilibre, à la température  $T$ , la proportion de particules ayant une composante parallèlement à l'axe (Ox)

comprise entre  $v_x$  et  $v_x + dv_x$  vaut :

$$g(v_x)dv_x = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T}} \cdot \exp\left(-\frac{mv_x^2}{2k_B T}\right)dv_x.$$

$m$  étant la masse d'une particule et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

- La théorie cinétique des gaz parfaits explique la pression par les forces exercées sur les parois lors des chocs entre les particules et la paroi. À l'équilibre, les différents paramètres pression  $P$ , volume  $V$  et température  $T$  sont reliés, ils doivent vérifier l'équation d'état des gaz parfaits :  $PV = nRT$ ,  $n$  étant le nombre de moles de gaz.
- Pour les fluides incompressibles, la pression dépend de l'altitude selon la relation  $P + \rho gz = \text{constante}$ .

### 1. En thermodynamique, une température :

- a. est toujours positive ;
- b. ne peut pas être inférieure à une valeur minimale  $T_0$ , strictement positive, qui est donnée par la constante de Boltzmann ;
- c. est soit positive, soit négative s'il fait très froid ;
- d. ne peut prendre que certaines valeurs discrètes.

### 2. Dans un gaz, au niveau microscopique, la pression a pour origine :

- a. la force de gravitation qui s'exerce sur les particules du gaz ;
- b. les chocs entre les particules qui composent le gaz et la paroi ;
- c. le souffle de l'air, il n'y a pas de pression s'il n'y a pas mouvement d'air ;
- d. l'attraction du vide.

### 3. La pression permet de calculer :

- a. la force qu'exerce le gaz sur une paroi ;
- b. la vitesse des particules qui composent le gaz ;
- c. la masse des particules qui composent le gaz ;
- d. la direction de la force qu'exerce le gaz sur une paroi.

### 4. La loi de distribution des vitesses prédit :

- a. la vitesse d'une particule ne peut pas dépasser celle de la lumière ;
- b. plus on considère une vitesse élevée, moins il y a de particules ayant cette vitesse ;
- c. plus on considère une vitesse élevée, plus il y a de particules ayant cette vitesse.

Voir corrections p. 182