

Une théorie est d'autant plus influente qu'elle donne plus de simplicité à ses prémisses, qu'elle associe un grand nombre de types d'objets distincts, et que son domaine d'application est étendu. C'est de là que découle l'impression profonde qu'exerça sur moi la thermodynamique classique. C'est la seule théorie physique d'une portée universelle dont je sois convaincu que, dans le domaine d'application défini par ses concepts fondamentaux, elle ne sera jamais détrônée.

A. Einstein

THERMO 0 :

Le chapitre qui suit est très largement inspiré du livre « **THERMODYNAMIQUE** » de Messieurs **BERTIN, FAROUX, et RENAULT** (collection **DUNOD**)

LE VOCABULAIRE DE LA THERMODYNAMIQUE

Ces chapitres ne constituent pas un cours complet de thermodynamique (en existe-t-il un ?) mais juste un très bref résumé des idées et principes nécessaires à la compréhension des chapitres suivants (que ce soit en thermochimie, en instrumentation, ou en thermodynamique appliquée aux machines industrielles....).

I DEFINITIONS – GENERALITES

1) THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE ET STATISTIQUE

Le but de la Thermodynamique, qui est d'élaborer des modèles pour les divers systèmes grâce aux informations obtenues par des mesures dans le milieu extérieur peut sembler très ambitieux, puisque tous les domaines de la Physique sont *a priori* concernés. La Thermodynamique, en tant que science de synthèse, peut être abordée de deux points de vue assez différents.

A la base d'une première conception se trouvent deux postulats (on dit plutôt *principes* en Physique) extrêmement généraux réglementant les diverses transformations d'un système. Le *premier principe* énonce la conservation de l'énergie, tandis que le *second principe* plus subtil, introduit des restrictions à l'évolution d'un système isolé :

par exemple l'expérience montre qu'un animal renfermé dans un système isolé finit toujours par mourir on dit qu'il subit une transformation irréversible, et le temps joue ici un rôle essentiel (impossibilité de retour à l'état initial). Analytiquement le premier principe se traduit par l'existence d'une fonction (dite énergie interne) qui reste constante pour un système isolé, et le second principe par le fait qu'une certaine fonction (dite entropie) attachée à un système isolé, doit nécessairement augmenter au cours du temps.

On peut ainsi développer toute une *Thermodynamique abstraite (ou classique)* fondée seulement sur les principes, et trouver, par une méthode déductive, toutes sortes d'équations satisfaites par les fonctions énergie interne et entropie. Mais il ne faut pas espérer trouver dans ces équations plus que ce que contiennent les principes. Ces derniers étant beaucoup trop généraux, la *Thermodynamique classique* perd en pouvoir explicatif ce qu'elle gagne en généralité :

d'une grande beauté formelle, elle décrit les phénomènes avec élégance, mais sans les expliquer. On peut même, dans son optique, ignorer jusqu'à la structure atomique de la matière !

Une méthode complètement différente consiste à étudier directement les propriétés d'une assemblée de très nombreuses particules : c'est la **Physique statistique**. L'avantage est de faire apparaître des grandeurs telles que l'énergie, l'entropie, la température, etc. ..., de manière beaucoup plus concrète.

2) SYSTEME

Nous appellerons **système** l'ensemble des corps contenus à l'intérieur d'une surface fermée (la **frontière**), et **milieu extérieur** l'ensemble des corps extérieurs à cette surface, autrement dit tout le reste de l'Univers. On peut imaginer un système comme une « boîte noire » : un expérimentateur (qui appartient au milieu extérieur) cherche à connaître le contenu de cette boîte en modifiant certains de ses paramètres (ce qui entraîne en général dans le milieu extérieur des modifications corrélatives accessibles à la mesure).

On dit qu'un système est :

- **isolé** : s'il ne peut échanger quoi que ce soit avec le milieu extérieur (en particulier ni énergie, ni matière)
- **système fermé (ou chimiquement isolé)** : s'il ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur
- **système ouvert** : s'il peut échanger de la matière avec le milieu extérieur

3) DESCRIPTION D'UN SYSTÈME PAR DES VARIABLES D'ÉTAT

Il est bien évident que la description physique d'un système complexe tel qu'un être vivant, ou même une pile électrique, nécessite la connaissance d'un nombre très grand de paramètres. La plupart du temps nous aurons à étudier un système bien plus simple constitué par un échantillon de matière homogène.

Considérons par exemple 3 g d'eau liquide : on imaginera que cette eau est renfermée dans un petit cylindre fermé par un piston mobile, qui permet de faire varier la pression. Combien faut-il connaître de paramètres pour avoir une description satisfaisante de l'échantillon ? Ce dernier contient 10^{23} molécules. En les assimilant en première approximation à des points matériels, et en s'en tenant aux seules lois de la Mécanique classique, on voit qu'il faut $6 \cdot 10^{23}$ paramètres, soit pour chaque molécule trois coordonnées de position ainsi que les trois composantes du vecteur vitesse. Une description encore plus fine nécessiterait de faire intervenir les propriétés géométriques et électriques de la molécule d'eau (distance O – H, angle, moment dipolaire...). Bref, même si l'on parvenait à accumuler toutes ces informations, l'ordinateur le plus perfectionné n'arriverait pas à les « digérer ». Or l'expérience montre que dans les conditions usuelles deux paramètres suffisent pour décrire l'état macroscopique (par exemple le volume et la pression).

La **THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE** s'en tient à une description macroscopique au moyen de grandeurs, nommées **VARIABLES D'ETAT**, mesurées, telles que volume V, pression p, quantités de matière n, température T.....

C'est L'EXPERIENCE SEULE qui permet de déterminer le nombre de paramètres nécessaires et suffisants pour décrire le système : ce sont les variables d'état indépendantes.

Nous avons déjà appris dans le cours de chimie (chapitre sur les équilibres...) qu'il existe 2 types de variables :

- les variables d'état **EXTENSIVES** :
 - une variable est extensive lorsqu'elle est proportionnelle au volume V du système (en particulier, si le volume est doublé, alors la variable extensive voit sa valeur doubler aussi...). Exemples : le volume, la masse, les quantités de matières.....
- les variables d'état **INTENSIVES** :
 - une variable intensive est indépendante du volume V . L'importance de ce type de variables dans les équilibres a déjà été soulignée. Exemples : la pression, la température, la masse volumique.....

4) EQUILIBRE D'UN SYSTEME

On dit qu'un système est en équilibre lorsque toutes ses variables d'état demeurent constantes au cours du temps.

Lorsqu'un système n'est pas isolé, son équilibre avec le milieu extérieur se traduit par certaines relations dont la recherche est souvent une affaire de bon sens. Ainsi, considérons un cylindre vertical renfermant un gaz, et bouché à sa partie supérieure par un piston de masse négligeable pouvant coulisser sans frottement. L'équilibre mécanique de ce système exige que la pression soit la même des deux côtés du piston ; ceci impose à la pression du gaz d'être, à l'équilibre, égale à la pression extérieure.

Parfois les conditions qu'impose le milieu extérieur, bien que constantes, entraînent dans le système des flux ou des courants permanents (de matière, d'énergie, de charge électrique...); l'état du système est alors stationnaire, mais ce n'est pas un état d'équilibre. De plus, certains systèmes peuvent alors être le siège d'oscillations périodiques. Lorsque de tels processus sont exclus, les conditions imposées par le milieu extérieur sont dites *uniformes*.

Nous admettons alors que tout système, soumis à des conditions extérieures constantes et uniformes, évolue vers un état d'équilibre qu'il ne peut plus ensuite quitter spontanément.

C'est, en quelque sorte, un « *postulat de l'existence de l'équilibre thermodynamique* ».

5) TRANSFORMATIONS D'UN SYSTEME

a- notion de transformation :

repreons l'exemple d'un gaz en équilibre à l'intérieur d'un cylindre. Posons un poids sur le piston. L'expérience montre qu'après quelques oscillations, ce dernier se stabilise un peu plus bas : le gaz atteint un nouvel état d'équilibre. On dit que le gaz a subi une transformation.

Nous envisagerons en général une transformation d'un système d'un état d'équilibre initial vers un état d'équilibre final. Pour des raisons à la fois théoriques et pratiques, nous devons envisager plusieurs types de transformations.

b- transformation réversible :

C'est une transformation qui se fait par une succession d'états d'équilibre infiniment voisins, la condition d'équilibre concernant aussi bien le système étudié que le milieu extérieur avec lequel il interagit.

Pour le gaz évoqué plus haut, on peut obtenir une telle transformation en déposant progressivement sur le piston des masses très petites : à tout instant la pression interne du gaz est équilibrée par la pression due au milieu extérieur.

Une croyance assez répandue est que le fait qu'une transformation soit infiniment petite suffise à assurer la réversibilité du processus ; c'est faux. La condition est évidemment nécessaire, mais pour qu'une transformation soit réversible, il faut que le système et le milieu extérieur puissent repasser par tous les états antérieurs, lorsque l'on fait varier en sens inverse les divers paramètres d'état avec inversion des différents transferts. Ceci revient à changer le signe du temps. C'est enfin de compte cette possibilité de changement de signe du temps qui constitue le meilleur critère de réversibilité.

c- Transformation irréversible :

C'est une transformation qui ne répond pas au critère précédent. C'est le cas si les états intermédiaires ne sont pas des états d'équilibre, mais aussi pour l'enfoncement d'un piston par petites surcharges lorsqu'il y a frottement.

Parmi les phénomènes qui sont à l'origine de l'irréversibilité, nous devons citer : les flux de matière ou de chaleur dus à des hétérogénéités de concentration ou de température, les phénomènes de frottement mécanique ou d'hystérésis, ceux de frottement « visqueux » (fluides, solides déformables, résistance électrique...).

REMARQUE : une réaction chimique est toujours une transformation irréversible. C'est en modifiant les paramètres extérieurs qu'on peut changer le sens de son déroulement. C'est pourquoi, on préférera employer le terme de réaction « renversible » plutôt que réversible.

d- Transformation quasi-statique :

On appelle ainsi une transformation effectuée par une suite d'états infiniment voisins d'états d'équilibre. Cette définition nécessite quelques précisions : « infiniment voisins » implique qu'il y ait continuité des paramètres et non discontinuité même très faible ; de plus précisons qu'il s'agit d'états d'équilibre interne pour le système étudié. La transformation quasi statique doit être suffisamment lente, donc sa durée grande par rapport à un temps caractéristique du système, dit *temps de relaxation*, pour que les variables caractérisant l'état du système s'ajustent à tout instant et restent bien définies.

Par contre, la définition d'une transformation quasi statique n'impose rien au milieu extérieur, qui peut ne pas être en équilibre avec le système étudié. Pour préciser cette notion, prenons comme exemple deux enceintes *A* et *B*, rigides, contenant un gaz à deux pressions nettement différentes. Etablissons entre elles une très légère fuite. Le système constitué par le gaz contenu dans l'enceinte *A* subit une transformation (détente par exemple) qui sera quasi statique. Il en est de même pour le gaz de l'enceinte *B* (qui constitue pour *A* le milieu extérieur). Par contre le système total, constitué de l'ensemble des deux enceintes, n'est à aucun moment en état d'équilibre interne ; sa transformation n'est pas quasi statique, ni « a fortiori » réversible.

Une transformation réversible est toujours quasi statique. Mais la réciproque n'est pas vraie.

6) NOTION D'EQUATION D'ETAT

L'étude expérimentale d'un système consiste à trouver les relations existant entre les diverses variables d'état.

Nous avons déjà beaucoup travaillé avec une telle équation, celle régissant le comportement des GAZ PARFAITS.

Le modèle du G.P. est celui de particules (atomes ou molécules, ou ions) de volume nul et sans interaction entre elles. La pression sur une paroi résulte des chocs supposés élastiques de ces particules sur la paroi. La physique statistique permet d'établir l'équation d'état. Celle-ci s'écrit :

$$p.V = n.R.T$$

Elle relie les 3 paramètres décrivant le comportement du G.P., à savoir, sa température T, sa pression p et son volume V, plus un paramètre concernant le nombre de moles n de ce G.P. Il apparaît une constante dite constante des G.P. : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Nous avons aussi vu dans quelques exercices du chapitre 0 de mécanique des fluides que dans des conditions de pression $> 4 \text{ bar}$, le comportement des G.P. s'éloignait de celui des gaz réels. Il faut alors s'approcher des gaz réels, par d'autres équations (Van der Waals, Beattie et Bridgman...).

La température joue un rôle fondamental en Thermodynamique, il convient maintenant d'en donner une définition précise, ce qui est le but de la *thermométrie*.

II NOTION D'ECHELLE THERMOMETRIQUE

1) EQUILIBRE THERMIQUE

Faisons bouillir de l'eau dans une casserole, et plongeons-y une règle de cuivre (qu'on vient de sortir d'une armoire) dont la longueur est définie avec précision par deux traits fins tracés aux extrémités. En sortant de l'armoire où elle était rangée depuis longtemps, la règle se trouvait en équilibre avec le milieu extérieur (on peut vérifier que toutes ses variables d'état restaient constantes, notamment sa longueur). Aussitôt la règle plongée dans la casserole, on observe que sa longueur augmente (phénomène appelé *dilatation* que nous attribuons à une variation de température). Au bout d'un certain temps (disons 1 mn), la longueur se stabilise à une certaine valeur : on dit que la règle est en *équilibre thermique* avec le bain.

De manière plus générale tout système plongé dans la casserole sera dit en équilibre thermique avec elle lorsque toutes ses variables d'état auront cessé de varier (longueur, volume; pression, résistivité électrique, etc. ...).

En vertu même de la notion de température, la température du système est alors aussi constante. Mais est-ce la même que celle du bain ? L'équilibre thermique satisfait au principe suivant qui permet de répondre à la question.

Principe « Zéro » de la Thermodynamique :
deux systèmes en équilibre thermique avec un même troisième sont en équilibre thermique entre eux.

Ce principe (baptisé « Zéro » parce qu'on ne l'a énoncé clairement qu'après les deux grands principes déjà numérotés 1 et 2) exprime que si deux corps sont simultanément en équilibre avec un même bain, ils resteront en équilibre si on les sort du bain pour les mettre en contact entre eux mais en laissant l'ensemble à l'abri de toute interaction avec le milieu extérieur.

Pour revenir à la règle de cuivre, le principe « Zéro » permet d'affirmer qu'une fois l'équilibre thermique réalisé, la température de l'eau est la même que celle de la règle. Ainsi cette dernière peut servir à déterminer la température du bain (on dit que la règle constitue un *thermomètre*) pourvu qu'on connaisse la relation qui existe entre la longueur L de la règle et la température « t » (que nous ne notons pas encore « T » pour des raisons qui vont apparaître dans la suite...).

2) ECHELLES EMPIRIQUES DE TEMPERATURE

Pour déterminer la température d'un bain quelconque, il suffit donc de définir la température d'un thermomètre particulier. Ainsi si l'on choisit une règle de cuivre comme thermomètre il suffit de se donner une relation du type $L = f(t)$ qui décrit comment sa longueur L varie en fonction de la température. Cette relation est alors susceptible de servir de définition de la température : on dit que c'est une *équation thermométrique*, et la longueur L constitue une *grandeur thermométrique*.

En principe la fonction $f(t)$ peut être choisie arbitrairement. On s'arrange toutefois pour la rendre monotone, donc inversible : ainsi à une valeur de L donnée correspond une température t et une seule. Remarquons qu'il n'est pas question pour l'instant de définir une unité : les températures sont seulement repérées dans une échelle empirique, mais on n'a pas défini de procédé pour déterminer le rapport de deux températures.

3) ECHELLES CENTESIMALES

C'est un cas particulier. Reprenons l'exemple (schématique) de la règle de cuivre. Il est commode de choisir une équation thermométrique linéaire affine de la forme

$$L = A + B \cdot t$$

où A et B sont des constantes. Pour déterminer A et B il suffit de faire deux expériences en plongeant la règle successivement dans deux bains de températures différentes et facilement reproductibles. On utilise la propriété qu'ont les corps purs de fondre et de bouillir à température fixe sous une pression donnée. Ainsi, à la pression atmosphérique, la glace et l'eau liquide sont en équilibre à une température bien déterminée qui ne dépend d'ailleurs pas des quantités respectives d'eau et de glace (on peut s'en assurer en constatant que la même règle plongée dans la glace fondante possède toujours la même longueur). Cette température est choisie par convention égale à zéro. Si l'on appelle L_0 la distance entre les traits lorsque la règle est plongée dans la glace fondante, il reste, puisque $t = 0$

$$L_0 = A$$

De même on convient que la température d'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique est : $t = 100$. Soit L_{100} la distance entre les traits lorsque la règle est plongée dans une étuve à eau bouillante ; on a

$$L_{100} = A + 100 \cdot B$$

Les constantes A et B sont donc complètement déterminées par les deux équations précédentes :

$$A = L_0$$

$$B = \frac{L_{100} - L_0}{100}$$

Et l'équation thermométrique peut s'écrire :

$$t = 100 \cdot \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0}$$

On peut alors utiliser cette équation pour effectuer la mesure de n'importe quelle température inconnue : il suffit de lire la longueur « L », qu'on reporte dans l'équation, ce qui donne « t ».

Toute échelle définie de cette façon est dite *centésimale*. Nous n'avons pas pour l'instant la possibilité de définir une unité au sens habituel (comparaison à un étalon) ; nous ne pouvons que *repérer empiriquement les températures* (le zéro est tout à fait conventionnel).

Bien que ce ne soit pas encore rigoureusement correct au stade de notre analyse, nous conviendrons d'évaluer les températures définies par une graduation centésimale en degrés Celsius (symbole °C) ainsi la température de la glace fondante est 0 °C

4) INCONVENIENTS DES ECHELLES EMPIRIQUES

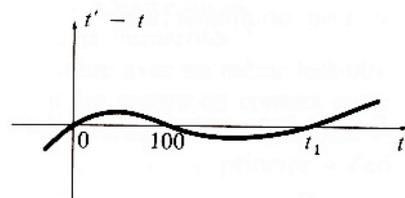
Dans le cas précédemment choisi la possibilité de définir une échelle de température reposait sur l'existence d'un phénomène bien particulier : la dilatation du cuivre ; il est bien évident qu'en utilisant un autre métal on définirait une échelle différente, sa dilatation n'ayant aucune raison d'obéir aux mêmes lois.

Plus précisément soient t et t' deux échelles empiriques centésimales basées sur la dilatation de deux métaux différents. Elles coïncident évidemment par construction aux points fixes 0°C et 100 °C. Mais en dehors de ces points les deux thermomètres n'indiquent pas forcément la même température.

Supposons avoir étudié expérimentalement l'écart des deux indications, soit $(t' - t)$, en fonction de l'une des températures prise pour référence, par exemple t .

Dans l'exemple ci-contre, on voit que l'écart présente un seul maximum dans l'intervalle (0 °C, 100 °C) et s'annule une nouvelle fois pour une température t_1 en dehors de cet intervalle.

L'expérience montre que l'écart reste souvent faible : aussi peut-on chercher à le représenter par un polynôme du troisième degré (puisque la fonction s'annule trois fois)



$$(t'-t) = a.t^3 + b.t^2 + c.t + d$$

mais puisqu'on connaît 3 racines de ce polynôme, on peut l'écrire :

$$(t'-t) = a.t.(t - 100).(t - t_1)$$

ce qui permet de déterminer la température t_1 pour laquelle, les 2 « thermomètres » donnent la même indication..

On notera bien qu'une telle représentation empirique n'a de sens que dans un intervalle de température assez restreint : la formule donnerait un écart $t' - t$ infini pour t très grand ! L'exemple d'une règle métallique, destiné à faire comprendre ce qu'est une échelle thermométrique, ne se prête guère à des réalisations expérimentales commodes.

Dans la plupart des cas l'inconvénient précédemment signalé subsiste : deux thermomètres basés sur des phénomènes différents refusent d'indiquer la même valeur en dehors des « points fixes » choisis conventionnellement. En particulier il est difficile de donner un sens à des expressions telles que « **plus chaud que** » ou « **plus froid que** » sans risquer des contradictions.

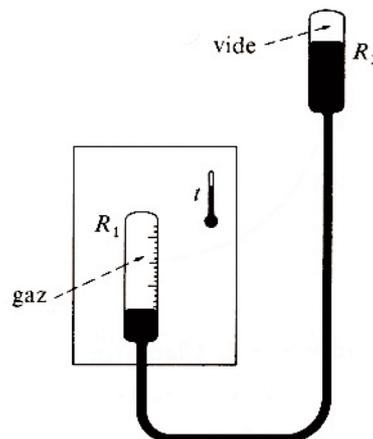
Il faudrait pouvoir trouver une échelle thermométrique indépendante des propriétés de tel ou tel corps particulier.

Il est remarquable qu'une telle échelle universelle de températures existe : c'est l'échelle dite « des gaz parfaits », basée sur les propriétés élastiques des gaz aux très faibles pressions.

III TEMPERATURE ABSOLUE ; ECHELLE LEGALE

1) PROPRIETES THERMOELASTIQUES DES GAZ AUX FAIBLES PRESSIONS

Considérons une *masse déterminée* de gaz. Son état physique est supposé bien défini par son volume V , sa pression p et sa température t . Pour l'étude qui va suivre nous supposons que ces 3 variables suffisent à décrire l'état du. L'appareil (schématique !) ci-contre permet une telle étude. Le gaz est enfermé dans le réservoir R_1 , lui-même immergé dans un bain dont on peut faire varier la température ; un tel bain est encore appelé *thermostat* : il existe divers procédés pour maintenir la température constante.



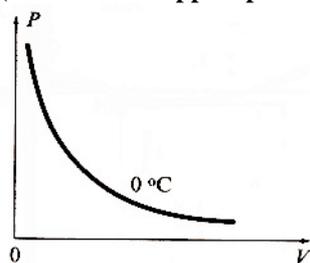
Dans un premier temps cette température sera soit $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (glace fondante), soit $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (eau bouillante). R_1 porte des graduations permettant la lecture directe du volume V . La pression p est mesurée par la dénivellation du mercure entre les réservoirs R_1 et R_2 .

L'expérience montre que les trois paramètres P , V et t ne sont pas indépendants. Si par exemple on décide de fixer la température ainsi que la pression (en réglant la hauteur de R_2), le volume du gaz prend alors une valeur bien déterminée imposée par la nature des choses, et que nous ne sommes plus capables de modifier. Il existe donc une relation entre les variables d'état, qu'on peut toujours écrire sous la forme générale

$$f(P, V, t) = 0$$

C'est l'équation d'état ou équation caractéristique du gaz.

(Nous avons rappelé précédemment l'expression exacte de cette équation d'état pour un G.P....)



Pour l'anhydride carbonique, la courbe ci-contre montre comment la pression p varie en fonction du volume V à température constante. Pour s'assurer que la température reste bien constante, point n'est besoin d'une échelle thermométrique très élaborée, n'importe quelle échelle empirique pouvant faire l'affaire.

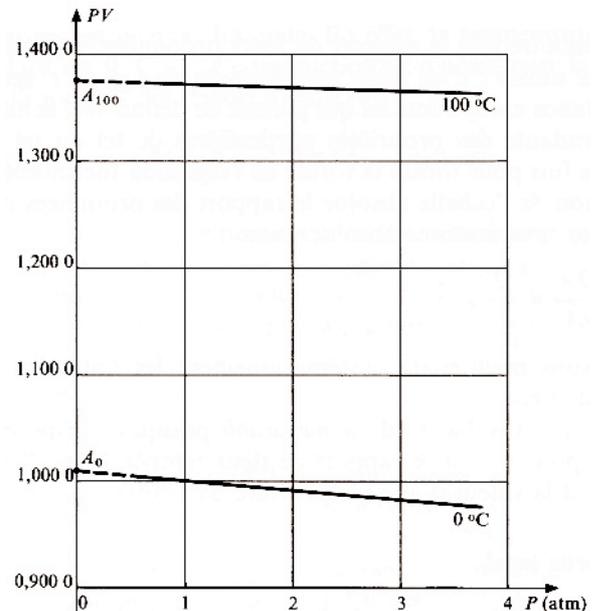
On dit que cette courbe est l'*isotherme* 0°C en coordonnées de Clapeyron (V en abscisse, P en ordonnée).

On voit qu'elle a l'allure d'une hyperbole. Si c'était exactement une hyperbole, le produit pV serait constant, ce qui suggère d'étudier pV par exemple en fonction de p (coordonnées d'Amagat).

Les isothermes ont en général une forme compliquée, mais leur allure se simplifie dans le domaine des faibles pressions (disons pour $P < 3\text{ atm}$, le gaz peut alors être considéré comme parfait).

Cette figure représente les isothermes 0 °C et 100 °C de CO₂ en coordonnées d'Amagat dans le domaine des faibles pressions. On peut faire les observations suivantes :

- Dans le domaine des faibles pressions les isothermes sont rectilignes *il est donc possible de les extrapoler à la pression nulle*.
- Le produit pV n'est pas tout à fait constant puisque les isothermes sont légèrement obliques. Mais l'écart reste faible : par exemple à 0 °C l'ordonnée varie de - 1,7 % quand la pression passe de 1 à 3 atm. De plus la pente dépend légèrement de la température.



La propriété essentielle est la possibilité d'extrapoler les isothermes à la pression nulle. La valeur limite de l'ordonnée pV quand $p \rightarrow 0$ constitue une grandeur thermométrique comme une autre, puisqu'elle dépend de la température. On peut donc l'utiliser pour définir une échelle de température.

2) DEFINITION DE LA TEMPERATURE ABSOLUE

Par extrapolation pour $p \rightarrow 0$ des isothermes 0 °C et 100 °C on obtient respectivement les points A_0 et A_{100} sur l'axe des ordonnées, et on trouve pour le rapport des ordonnées à l'origine la valeur

$$\frac{OA_{100}}{OA_0} = 1,36610$$

L'expérience montre que ce rapport est indépendant de la nature du gaz.

A partir des isothermes correspondant à un couple de températures quelconques t et t' , on obtiendrait par extrapolation les points A et A' .

Là encore **l'expérience montre que le rapport de leurs ordonnées est indépendant de la nature du gaz utilisé** : c'est donc une fonction de t et de t' seulement.

C'est cette circonstance exceptionnelle qui permet de définir une échelle thermométrique indépendante des propriétés particulières de tel ou tel gaz : il suffit de choisir une fois pour toutes la forme de l'équation thermométrique.

Par définition de l'échelle absolue le rapport des ordonnées limites est égal au rapport des températures absolues, soit

$$\frac{OA}{OA'} = \frac{T}{T'}$$

Nous employons maintenant systématiquement les notations consacrées T et T' au lieu de t et t' .

La température absolue est donc mesurable puisqu'on dispose d'un procédé expérimental pour définir le rapport de deux températures. Il reste à choisir l'unité en fixant la valeur d'une température particulière.

3) ECHELLE LEGALE

On pourrait prendre comme étalon par exemple la température normale de fusion de la glace. On a jugé bon de prendre plutôt comme référence la température du « point triple » de l'eau (température à laquelle la glace, l'eau liquide et la vapeur d'eau sont en équilibre): ce choix est commode parce qu'au point triple la pression se trouve automatiquement déterminée, ce qui évite d'avoir à préciser la valeur de la pression sous laquelle on opère. On pourrait décider que la température du point triple de l'eau est égale à une unité. Pour des raisons qui vont apparaître plus bas on ne le fait pas, et on préfère poser la définition suivante

L'unité de température est le kelvin (symbole K). La température du point triple de l'eau est choisie par définition égale à 273,16 K.

4) ECHELLE CELSIUS

Il se trouve que la température de fusion de la glace sous la pression atmosphérique normale est 273,15 K. Dans le but d'obtenir une échelle centésimale, on définit *l'échelle Celsius* par une simple translation par rapport à l'échelle légale

$$t = T - 273,15$$

Dans cette formule, si T est évalué en Kelvin, on obtient t en *degré Celsius* (symbole °C). L'échelle Celsius est bien centésimale. En effet, la température normale de fusion de la glace est 0 °C « par construction » ; d'autre part la température normale d'ébullition de l'eau ressort à $273,15 \text{ K} \times 1,36 \ 610 = 373,15 \text{ K} = 100 \text{ °C}$

C'est pour obtenir un tel ajustement qu'on a choisi la valeur numérique particulière de l'étalon de température. L'échelle Celsius (qui est une échelle centésimale particulière, celle associée aux propriétés limites de dilatation des gaz) est très utilisée dans la pratique, la plupart des thermomètres courants étant gradués en °C.

Remarques :

Les échelles Kelvin et Celsius ne diffèrent que d'une constante, **une différence de température s'exprime par le même nombre en K et en °C.**

Le texte de loi exact (1967) définit la température à partir de l'échelle dite «thermodynamique ». Mais nous démontrerons que cette dernière est identique à l'échelle des gaz parfaits : la distinction n'a donc pas une grande importance.

III MESURE PRATIQUE DES TEMPERATURES

1) POSITION DU PROBLEME

Pour mesurer pratiquement la température d'un corps, il est hors de question de le mettre en équilibre thermique avec un gaz dont on tracerait l'isotherme ! Il existe des thermomètres fonctionnant de manière simple qui donnent des indications valables à condition d'avoir été étalonnés par rapport à l'échelle légale.

Nous décrirons les principales grandeurs physiques dépendant de la température, donc susceptibles de servir de grandeurs thermométriques. Pour connaître l'étalonnage des thermomètres correspondants on procède comme suit.

On détermine une fois pour toutes un certain nombre de « points fixes » (températures de changement d'état de corps purs) à l'aide d'un instrument assez compliqué, le **thermomètre normal à hydrogène**, qui donne directement accès à l'échelle absolue. On utilise ensuite ces points fixes pour étalonner des instruments plus simples, sélectionnés pour assurer une bonne reproductibilité des mesures : ce sont **les instruments d'interpolation**. Enfin il existe sur le marché une multitude de types de thermomètres : leurs constructeurs s'efforcent de les étalonner par rapport aux instruments d'interpolation « officiels ».

2) LE THERMOMETRE NORMAL A HYDROGENE

La mesure des volumes étant moins précise que celle des pressions (qui se ramène à l'observation de dénivellations mercurielles), on préfère étudier comment varie la pression d'un gaz à *volume constant* en fonction de la température. Le « gaz thermométrique » est enfermé dans un réservoir de platine de volume V_0 constant. On utilise l'hydrogène, car c'est lui dont le produit pV dépend le moins de la pression. Toutefois l'hélium, moins facilement liquéfiable, convient mieux aux très basses températures ; aux températures élevées, le platine devient perméable à l'hydrogène, auquel il faut alors substituer l'azote.

Pour déterminer une température absolue, on met le réservoir en équilibre thermique avec la glace fondante sous la pression normale (on sait qu'alors la température est $T_0 = 273,15$ K), puis avec le bain dont on cherche la température T , et on mesure les pressions correspondantes p_0 et p . Le volume V_0 étant toujours le même, on a évidemment :

$$\frac{p \cdot V_0}{p_0 \cdot V_0} = \frac{p}{p_0}$$

On recommence l'opération après avoir retiré du gaz, ce qui donne une pression initiale de remplissage P_0 plus faible. En opérant ainsi avec des valeurs de P_0 de plus en plus faibles, il est possible d'étudier comment varie le rapport P/P_0 en fonction de P_0 et d'obtenir T en extrapolant les résultats pour $p_0 \rightarrow 0$:

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p_0 \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}$$

C'est ainsi qu'on a pu déterminer avec une grande précision un certain nombre de « points fixes » dont quelques-uns sont donnés dans le tableau suivant, convertis en °C:

Point triple de l'hydrogène	- 259,34 °C
Ébullition de l'hydrogène	- 252,87 °C
Ébullition de l'oxygène.....	- 182,96 °C
Ébullition de l'eau.....	100,00 °C
Fusion de l'argent.....	961,93 °C
Fusion de l'or.....	1 064,43 °C

Ce travail est effectué une fois pour toutes dans des laboratoires de métrologie très spécialisés. Il n'y a lieu de se servir à nouveau du thermomètre normal que lorsqu'on trouve comment améliorer les mesures (cela arrive de temps en temps). L'ensemble des points ainsi déterminés forme ce qu'on appelle ***l'Échelle Internationale Pratique de Température***.

3) THERMOMETRES USUELS

a- thermomètres à dilatation :

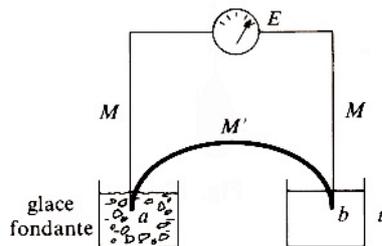


Il est avantageux d'utiliser la dilatation des liquides. Le liquide thermométrique (il s'agit souvent de mercure) est enfermé dans un réservoir de verre R surmonté d'une tige fine. Les variations de *volume* sont repérées par les variations du niveau d'affleurement de la colonne liquide dans la tige. Pour obtenir une graduation centésimale on procède comme suit. Le thermomètre étant plongé dans la glace fondante, on trace un trait sur la tige au niveau du ménisque ; on répète la même opération dans une « étuve à point 100 » (eau bouillante) et on trace un second trait. Ces traits sont marqués respectivement 0 °C et 100 °C. On divise ensuite l'intervalle entre les traits en cent parties égales, et on prolonge éventuellement la graduation au-dessous de 0 et au-dessus de 100.

On obtient ainsi une échelle centésimale dont l'expérience montre qu'elle réalise l'échelle Celsius avec une approximation satisfaisante.

Le mercure présente l'avantage d'offrir un ménisque très net, mais l'inconvénient de n'être plus utilisable au-dessous de son point de fusion (- 39 °C). Pour les températures plus basses on utilise de l'alcool coloré. Ces thermomètres sont les plus courants. Leur sensibilité est d'autant plus grande que la tige est plus fine. Leur inconvénient majeur tient au fait qu'on ne peut empêcher l'enveloppe de verre de se dilater aussi : c'est un effet global qu'on observe. Lorsque le thermomètre a été soumis à des variations brusques et fréquentes de température, il peut arriver que l'enveloppe garde un résidu de dilatation (phénomène *d'hystérésis*), d'où un défaut de justesse de l'instrument. C'est pourquoi il faut toujours, avant une mesure précise, vérifier le zéro et tenir compte d'un éventuel déplacement.

b- Thermocouples :



Trois fils constitués de deux métaux ou alliages différents M et M' sont soudés en (a) et (b) .

Dans la pratique une soudure n'est pas nécessaire : il suffit que les fils soient en contact. On mesure la f.é.m. aux bornes du dispositif à l'aide d'un voltmètre sensible.

La soudure (a) étant portée à une température fixe (par exemple celle de la glace fondante) l'expérience montre que la f.é.m. « E » n'est fonction que de la température t de l'autre soudure (b) . Il reste à trouver l'équation thermométrique $E = f(t)$. Une équation linéaire ne convient généralement pas. Ces appareils sont employés dans le domaine des températures assez élevées (fours industriels, métaux en fusion, etc....), ainsi que pour la mesure des différences de température (entre les deux soudures).

c- Thermomètre à résistance de platine :

On utilise le fait que la résistance électrique d'un fil métallique dépend de la température. Un simple fil de platine convient : on mesure sa résistance par exemple par la méthode du pont de Wheatstone.

d- Thermistances :

La résistance d'un échantillon semi-conducteur varie très rapidement avec la température. Une minuscule pastille peut ainsi servir à construire un thermomètre très sensible possédant un outre un faible temps de réponse (le temps de mise à l'équilibre thermique pouvant être de l'ordre de la seconde). On utilise beaucoup les thermistances pour mesurer de très faibles variations de température.

e- Thermomètres à pression de vapeur saturante :

On met à profit la variation avec la température de la pression de vapeur d'un liquide volatil : l'hélium rend ainsi des services dans le domaine des basses températures.

f- Cas des hautes températures :

Aux températures très élevées tous les corps fondent ou se volatilisent, ce qui interdit l'emploi de thermomètres des types ci-dessus. Heureusement la matière chaude émet du rayonnement (par exemple un morceau de fer chaud rougeoyant). La mesure, par voie optique, de l'énergie rayonnante, permet alors d'obtenir la température.

Il est ainsi possible de mesurer la température d'un corps inaccessible tel que le Soleil.

4) LES INSTRUMENTS LEGAUX D'INTERPOLATION

Il reste à régler le problème de l'étalonnage des thermomètres usuels par rapport à l'échelle légale. Cette dernière étant « jalonnée » par des points fixes connus grâce au thermomètre normal, il suffira d'effectuer une interpolation entre ces points à l'aide d'instruments convenablement choisis. On ne peut retenir comme instruments « légaux » que ceux donnant des indications parfaitement reproductibles : ainsi sont contre-indiqués les thermomètres à dilatation (à cause de l'hystérésis), de même que les thermistances (on ne sait pas préparer plusieurs échantillons semi-conducteurs ayant exactement la même composition). En revanche on sait obtenir certains métaux avec un haut degré de pureté, d'où l'intérêt des thermocouples et thermomètres à résistance pour ce genre d'application.

→ Jusqu'à 630 °C :

le choix s'est porté sur le thermomètre à résistance de platine. On étudie comment varie la résistance R d'un fil de platine très pur en fonction de la température, en portant le fil aux différents points fixes qui sont dans ce domaine. On choisit alors une formule empirique représentant au mieux les résultats expérimentaux .

Ainsi pour $t < 0 \text{ °C}$ convient la formule :

$$R = R_0[1 + At + Bt^2 + Ct^3(t - 100)]$$

Pour $0 \text{ °C} < t < 630 \text{ °C}$ une formule du second degré suffit :

$$R = R_0(1 + A' t + B' t^2)$$

Cet étalonnage est effectué une fois pour toutes dans des laboratoires métrologiques et les valeurs numériques des constantes A, B, C, A', B' fixées par décret.

→ Pour 630 °C < t < 1 064 °C :

l'instrument légal d'interpolation est le thermocouple platine-platine rhodié (à 10 % de rhodium). On a trouvé que sa f.é.m. est de la forme :

$$E = a + bt + ct^2$$

→ Au-dessus de 1 064 °C :

on utilise la loi de rayonnement du *corps noir* c'est une loi théorique donnant directement accès à l'échelle absolue. La mesure du rayonnement se fait au pyromètre optique, qu'il suffit d'étalonner sur le point de fusion de l'or.

Il est ainsi possible d'étalonner n'importe quel thermomètre par rapport à l'échelle légale par l'intermédiaire des instruments d'interpolation. Cet étalonnage se fait en général chez le constructeur.