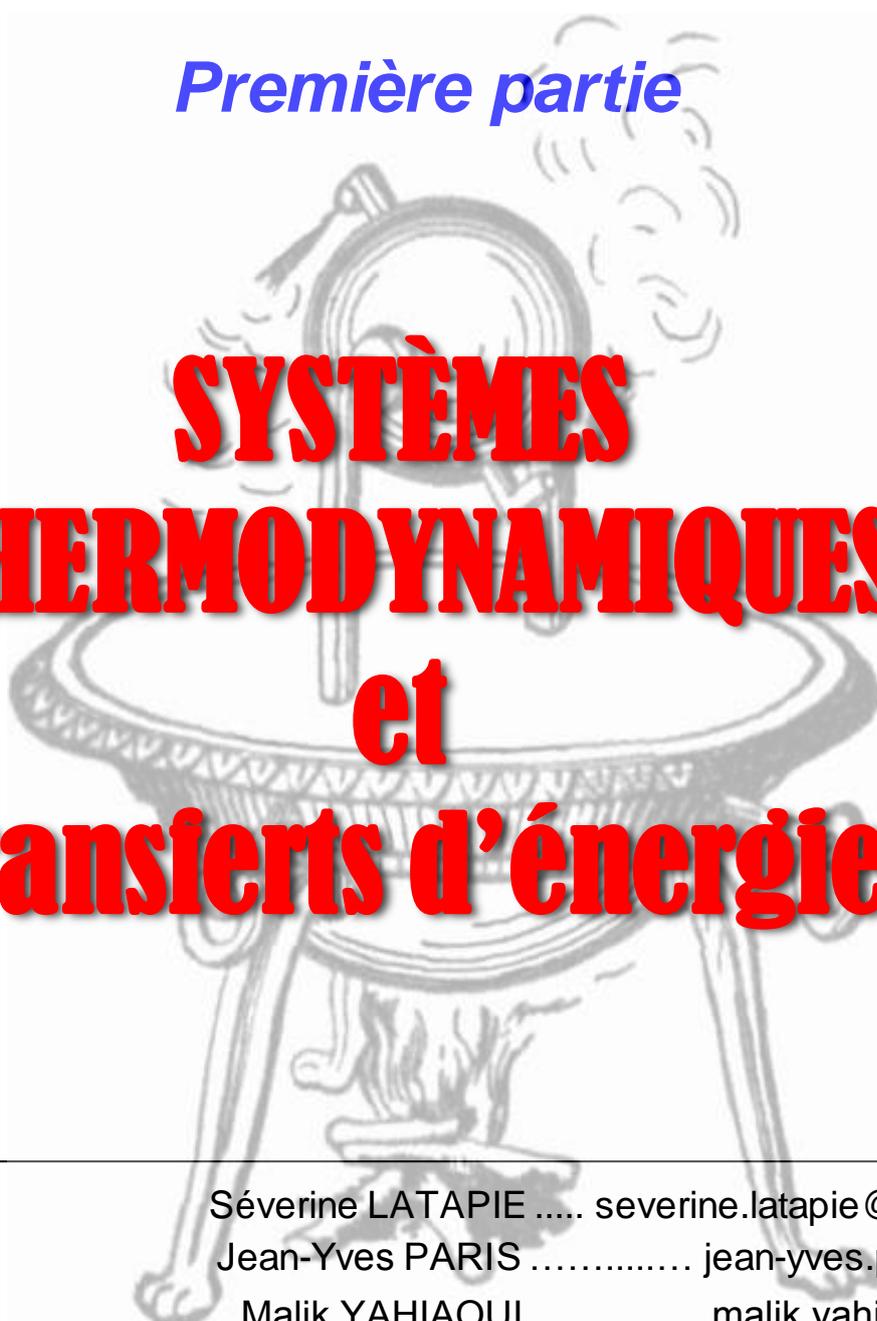


# THERMODYNAMIQUE

*Première partie*



## **SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES et transferts d'énergie**

---

Équipe  
pédagogique

Séverine LATAPIE ..... [severine.latapie@iut-tarbes.fr](mailto:severine.latapie@iut-tarbes.fr)  
Jean-Yves PARIS ..... [jean-yves.paris@enit.fr](mailto:jean-yves.paris@enit.fr)  
Malik YAHIAOUI ..... [malik.yahiaoui@enit.fr](mailto:malik.yahiaoui@enit.fr)

# SYSTÈMES THERMODYNAMIQUES ET TRANSFERTS D'ENERGIE

## Sommaire

### I. INTRODUCTION À LA THERMODYNAMIQUE

I.1. Brefs repères historiques .....	1
I.2. Étude des corps purs .....	4
I.3. Température d'un corps .....	8
I.4. Pression dans un fluide .....	14

### II. SYSTÈMES GAZEUX

II.1. Notion de gaz parfait .....	22
II.2. Étude des gaz aux faibles pressions .....	24
II.3. Étude des gaz aux fortes pressions .....	28

### III. ÉNERGIE ET TRANSFERTS D'ÉNERGIE

III.1. État énergétique d'un système .....	30
III.2. Transfert d'énergie avec le milieu extérieur .....	32
III.3. Distinction entre « énergie » et « transfert d'énergie » .....	34
III.4. Travaux des forces de pression .....	35
III.5. Transferts thermiques .....	37
III.6. Validité des formules : la réversibilité.....	41

### ANNEXES

A1. Thermométrie.....	45
A2. Histoire vraie racontée par un professeur de physique du début du XX <sup>e</sup> siècle .....	46
A3. Complément mathématique : le calcul différentiel.....	47
A4. Force pressante sur une paroi plane .....	49
A5. Théorie cinétique des gaz parfaits .....	51
A6. Coefficients thermoélastiques .....	53
A7. Transitions de phase particulières .....	55

*Image de couverture : Héron d'Alexandrie* (10-70 après notre ère) inventa une machine appelée éolipile (boule d'Eole). Cette machine était une chaudière hermétique remplie en partie d'eau que l'on plaçait sur un feu. De cette chaudière sortait un tube creux relié à une sphère pouvant tourner autour d'un axe horizontal. De cette sphère deux autres tubes perpendiculaires à l'axe laissaient sortir la vapeur qui par propulsion faisait tourner la sphère.

---

# I. INTRODUCTION

## à la THERMODYNAMIQUE

---

### I.1. Brefs repères historiques

---

#### a) Établissement des lois de la thermodynamique

La **thermodynamique** traite du comportement de la matière et de ses transformations en fonction de la température<sup>1</sup>. C'est une discipline relativement récente, née au début du XIX<sup>e</sup> siècle avec les travaux de Carnot<sup>2</sup>, puis développée par Joule<sup>3</sup>, Kelvin<sup>4</sup> et Clausius<sup>5</sup>.

Cette discipline s'articule historiquement autour de la compréhension de quatre concepts fondamentaux : **température, chaleur, énergie et entropie**. Elle repose sur deux propositions fondamentales<sup>6</sup>.

— La première proposition, appelée « **premier principe** », introduit le concept d'*énergie* et exprime une propriété de **conservation**<sup>7</sup>.

---

<sup>1</sup> La **thermodynamique** traite de tous les phénomènes où intervient la **température** (phénomènes thermoélectriques et thermochimiques) et s'applique en fait, à toutes les manifestations de l'énergie sous toutes ses formes. Le terme « thermodynamique » apparaît pour la première fois dans un texte de Thomson en 1849.

<sup>2</sup> Nicolas Sadi **Carnot** (1796-1832) physicien français, est considéré comme le fondateur de la thermodynamique avec la publication de ses « *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* » en 1824 (à l'âge de 27 ans).

<sup>3</sup> James Prescott **Joule** (1818-1889), physicien anglais, établit par des expériences minutieuses, l'équivalence du travail et de la chaleur. Il formula le principe de conservation de l'énergie en 1843 (à l'âge de 25 ans).

<sup>4</sup> William **Thomson** (1824-1907) physicien anglais, anobli sous le nom de Lord **Kelvin** (1892), réconcilia les points de vue contradictoire de Carnot et Joule en publiant « *On the Dynamical Theory of Heat* » (1851) où il propose l'existence de deux principes.

<sup>5</sup> Rudolf **Clausius** (1822-1888), physicien prussien, publia « *Abhandlungen über die Mechanische Wärme Theorie* » (1854) où il introduit l'entropie.

<sup>6</sup> Auxquelles se rajoutent deux autres propositions appelées « **principe zéro** » et « **troisième principe** » qui fixent des conditions de référence.

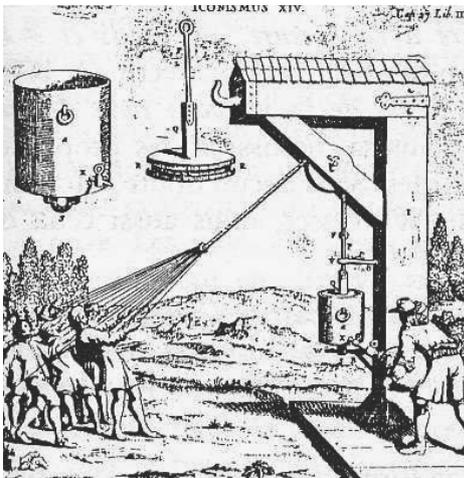
<sup>7</sup> Quatre grandeurs physiques sont gouvernées par une **propriété de conservation** : la **masse**, la **quantité de mouvement** (produit de la masse par la vitesse du corps), la **charge électrique** et enfin l'**énergie**.

— La seconde proposition appelée « **deuxième principe** », introduit le concept plus subtil d'*entropie*<sup>8</sup> et exprime une propriété d'*évolution*<sup>9</sup>.

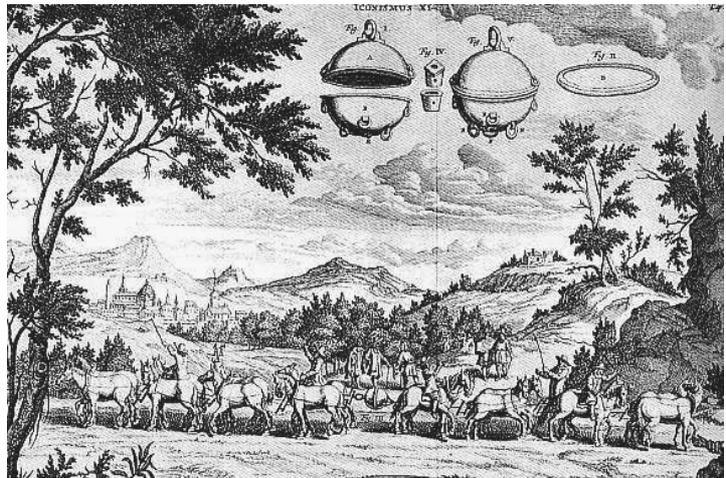
## b) Applications et développements de la thermodynamique

La thermodynamique commence avec la découverte de la **pression atmosphérique** par Torricelli<sup>10</sup> (1643), puis elle est étudiée par Pascal<sup>11</sup> (1647).

— Expériences spectaculaires de Guericke<sup>12</sup> (1654) : impossibilité de séparer deux hémisphères dans lesquelles on avait fait le vide<sup>13</sup>, force développée par un piston soumis à la pression atmosphérique<sup>14</sup>.



*Piston de Guericke (1654)*



*Hémisphères de Magdebourg (1654)*

— **Moteur à explosion** de Huygens<sup>15</sup> et Papin (1674) : la détonation d'une charge de poudre à canon placée au fond d'un cylindre expulse l'air par un robinet, et le cylindre vidé entraîne la descente du piston sous l'effet de la pression atmosphérique.

<sup>8</sup> L'**entropie** (grandeur non conservative contrairement à l'énergie) est l'une des notions les plus abstraites et les plus profondes de la physique dont la signification a été mise en lumière par Boltzmann (1877). Ce concept a depuis permis de formaliser des notions comme l'**ordre et le désordre** et sert de cadre aux **théories de l'information**.

<sup>9</sup> Ces principes trouvent leur origine dans l'**impossibilité du moteur perpétuel** (premier principe) et du **mouvement perpétuel** (deuxième principe).

<sup>10</sup> Evangelista **Torricelli** (1608-1647), physicien et mathématicien italien. Son nom est à l'origine d'une ancienne unité de mesure des faibles pressions : le torr. Il montra que la pression de l'air équivaut au poids d'une colonne de mercure de 76 cm de hauteur et par là même, que la nature n'a pas « horreur du vide ».

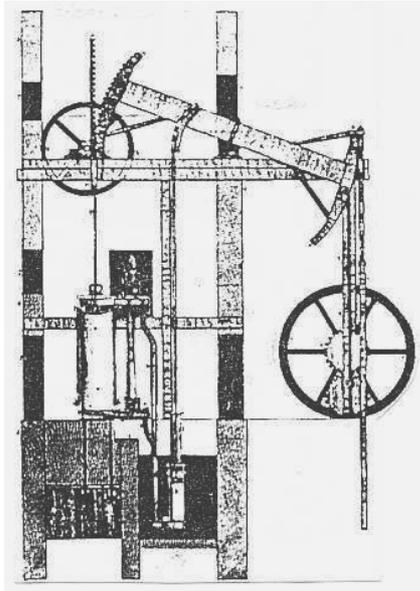
<sup>11</sup> Blaise **Pascal** (1623-1662), physicien, mathématicien et écrivain français. Auteur d'un essai sur les coniques à 16 ans, inventeur de la première machine à calculer à 19 ans. Il fit mesurer par son beau-père, la hauteur d'une colonne de mercure au sommet du Puy de Dôme à 1465 m d'altitude et montra ainsi que le poids de l'air varie en raison inverse de l'altitude.

<sup>12</sup> Otto von **Guericke** (1602-1686), physicien allemand, inventa la première pompe pneumatique ainsi qu'une machine capable de produire de l'électricité.

<sup>13</sup> **Hémisphères de Magdebourg** : deux demi sphères de laiton de 80 cm de diamètre, réunies par un joint de cuir humide (pour l'étanchéité), ne purent être séparées que par deux attelages de huit chevaux.

<sup>14</sup> Cinquante hommes tirant sur un câble ne purent empêcher la descente d'un piston dans lequel on faisait le vide.

<sup>15</sup> Christiaan **Huygens** (1629-1695) physicien, mathématicien et astronome hollandais.



Machine de Watt (1776) : 15 ch (11 kW)

- **Les machines à vapeur**<sup>16</sup>

— Machines thermiques à piston basées sur la condensation de la vapeur d'eau pour vider un cylindre : machines de Papin<sup>17</sup> (1690), de Newcomen<sup>18</sup> (1712), de Watt<sup>19</sup> (1776), de Woolf<sup>20</sup> (1814)...

— Machines propulsives à vapeur : fardier de Cugnot<sup>21</sup> (1769), locomotive de Stephenson<sup>22</sup> (1814)...

- **Les moteurs à combustion interne**

La chaleur produite par une réaction de combustion permet l'entraînement direct d'un organe mécanique<sup>23</sup> : Otto<sup>24</sup> (1876), Daimler<sup>25</sup> (1887), Diesel<sup>26</sup> (1893)...

- **Production d'énergie**

Pompes à chaleur, machines frigorifiques...

Le champ de la thermodynamique s'étend également à l'étude **statistique** du comportement des constituants élémentaires de la matière (Boltzmann<sup>27</sup> 1872), des **équilibres chimiques** (Gibbs<sup>28</sup> 1876) et plus récemment, des **évolutions hors équilibre** comme les écoulements turbulents, les forts gradients thermiques ou les

### c) Autres développements scientifiques

<sup>16</sup> Ces machines sont qualifiées de « **moteurs atmosphériques** » car c'est l'action de la pression atmosphérique qui assure leur fonctionnement.

<sup>17</sup> Denis **Papin** (1647-1714), inventeur français, créa la première machine à vapeur basée sur l'expansion de la vapeur d'eau qu'il n'arriva pas à passer à un stade industriel car ni économique, ni continue (cylindre alternativement chauffé et refroidi). Il inventa également un autoclave destiné à la cuisson des aliments (marmite de Papin) muni d'une soupape de sécurité.

<sup>18</sup> Thomas **Newcomen** (1663-1729), mécanicien anglais, réalisa en association avec Thomas **Savery** (1650-1715) la première machine à vapeur réellement industrielle (1705) destinée au pompage des eaux d'infiltration (pompe d'exhaure) dans les mines (mise en service en 1712).

<sup>19</sup> James **Watt** (1736-1819), mécanicien et ingénieur écossais.

<sup>20</sup> Arthur **Woolf** (1766-1837) ingénieur gallois perfectionna la machine de Watt en doublant son rendement.

<sup>21</sup> Joseph **Cugnot** (1725-1804) ingénieur français qui inventa le premier engin automobile (à trois roues) capable de déplacer de lourds fardeaux (d'où le terme « fardier »).

<sup>22</sup> George **Stephenson** (1781-1848), ingénieur anglais, inventa la traction à vapeur sur voie ferrée en construisant une locomotive capable d'entraîner plusieurs wagons (démonstration le 25 juillet 1814).

<sup>23</sup> Les premiers moteurs à combustion interne ont été développés à partir de 1805 par Valaisan Isaac de **Rivaz** puis en 1826 par Samuel **Brown**.

<sup>24</sup> Nikolaus **Otto** (1832-1891), ingénieur allemand, mis au point le moteur à quatre temps consommant un mélange carburé air-essence enflammé en vase clos dont la théorie avait été établie par Alphonse **Beau de Rochas** (1815-1893).

<sup>25</sup> Gottlieb **Daimler** (1834-1900) ingénieur allemand, perfectionne le moteur d'Otto et l'applique à l'automobile.

<sup>26</sup> Rudolf **Diesel** (1858-1913), ingénieur allemand, imagine un moteur utilisant les sous-produits lourds du pétrole.

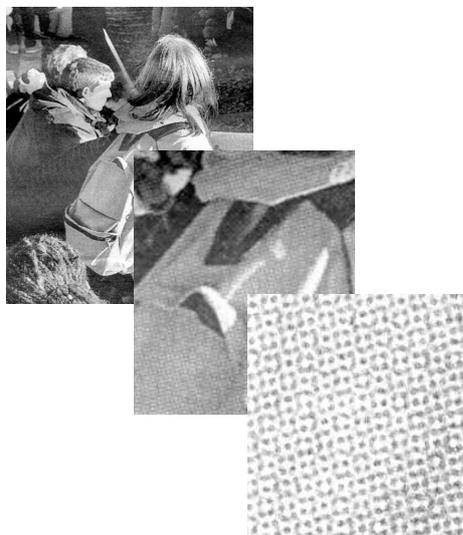
<sup>27</sup> Ludwig **Boltzmann** (1844-1906), physicien autrichien, donna une explication mécaniste de la thermodynamique, fondée sur le comportement des constituants élémentaires de la matière alors même que l'existence des atomes n'était généralement pas encore acceptée.

<sup>28</sup> Josiah Williard **Gibbs** (1839-1903) physicien étatsunien, fondateur de la physico-chimie en publiant « *Elementary Principles of Statistical Mechanics* » (1902).

systèmes en cours de réaction chimique (Prigogine<sup>29</sup> 1977).

## I.2. Étude des corps purs

### a) Niveaux d'observation



Le comportement de la matière peut s'appréhender à deux niveaux complémentaires<sup>30</sup> :

- Un **niveau macroscopique**, où les propriétés de la matière se manifestent par des grandeurs continues et mesurables (pression, température, masse...).
- Un **niveau microscopique**, où le comportement de la matière est considéré comme un ensemble de particules<sup>31</sup> en interaction.

La **thermodynamique classique** s'intéresse aux lois gouvernant les *propriétés macroscopiques* des corps alors que la **thermodynamique statistique** cherche à expliquer l'origine de ces propriétés en remontant à l'*échelle microscopique*.

### b) Système



Un **système** se définit comme un volume limité par des frontières matérielles (parois) ou fictives, fixes ou mobiles. Le système représente l'**objet de l'étude** : la référence dans laquelle on se place<sup>32</sup>.

- **Systèmes isolés** : systèmes qui n'échangent ni matière ni énergie avec l'extérieur.
- **Systèmes fermés** (vase clos) : systèmes qui échangent de l'énergie mais pas de matière avec l'extérieur.
- **Systèmes ouverts** : systèmes qui échangent à la fois de la matière et de l'énergie avec l'extérieur.

#### • État d'un système

L'état macroscopique d'un système est décrit par un nombre limité de grandeurs qu'on appelle **variables**

<sup>29</sup> Ilya **Prigogine** (1917-2003), physicien belge, prix Nobel de chimie 1977.

<sup>30</sup> Analogie une **photographie** d'un journal : à la loupe on distingue une plus ou moins grande densité de points noirs sur fond blanc (image discontinue) alors que de plus loin, on perçoit différents niveaux de gris (image continue). On définit également une **échelle mésoscopique** lorsque l'on choisit un élément de volume petit à l'échelle macroscopique, mais grand à l'échelle microscopique de façon à pouvoir définir des grandeurs locales comme moyennes statistiques.

<sup>31</sup> Le terme de « **particule** » désigne tout constituant élémentaire de la matière : atome, molécule, ion...

<sup>32</sup> Tout ce qui n'est pas le système est appelé **milieu extérieur**. Le plus souvent le milieu extérieur se restreint à ce qui est en relation directe avec le système.

**d'état** ou **paramètres d'état**<sup>33</sup>. On appelle **équation d'état** une relation liant plusieurs variables d'état ( $x, y, z$ ) et permettant de décrire entièrement un système :

$$f(x, y, z) = 0 \quad \text{ou}^{34} \quad x = x(y, z)$$

- **Équilibre d'un système**

À l'équilibre, les grandeurs ( $x, y, z$ ) décrivant le système sont uniformes et invariables avec le temps.

- Un système est en **équilibre mécanique** si toutes les forces contenues dans le système, ou subies entre lui et le milieu extérieur, se compensent.
- Un système est en **équilibre thermique** si tous les points du système sont à la même température.
- Un système est en **équilibre chimique** s'il n'a pas tendance à évoluer vers une structure interne différente<sup>35</sup>.

Lorsque ces **trois** équilibres sont réalisés, le système est en **équilibre thermodynamique**.



*Les variables d'état d'un système ne peuvent être définies que dans des conditions d'équilibre thermodynamique<sup>36</sup>.*

### c) États physiques d'un corps

- **Phase**

La **phase** d'un **corps pur** (corps formés d'un seul constituant<sup>37</sup>) représente l'état physique dans lequel se trouve ce corps selon les conditions d'environnement : **solide, liquide** ou **gaz**.

On appelle **vapeur** l'état gazeux d'un corps liquide ou solide dans les conditions usuelles de température et de pression (20 °C, 1013 hPa).

- **Domaines de stabilité d'une phase**

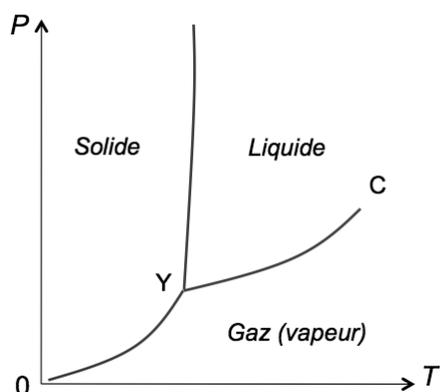
<sup>33</sup> C'est l'expérience qui détermine le nombre optimum de paramètres nécessaires et suffisants pour décrire un système. Il s'agit de choisir des **propriétés pertinentes**.

<sup>34</sup> Chacune de ces variables s'exprime comme une fonction des deux autres alors considérées comme indépendantes.

<sup>35</sup> Pas de réaction chimique entre les différents constituants du système.

<sup>36</sup> La mesure d'une grandeur physique dépend du **temps de réponse du capteur** servant à la mesure. Cette mesure devient impossible si le paramètre mesuré est instable ou non homogène durant la durée de la mesure.

<sup>37</sup> Les **corps purs simples** ne sont constitués que d'un seul type d'atome : He, Fe, Al, Hg, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>... : ils composent les quelque 110 éléments connus du tableau de la classification périodique utilisé par les chimistes (tableau de Mendeleïev, du nom du chimiste russe, 1834-1907). Les **corps purs composés** sont constitués d'un même assemblage d'atome ou de molécules : H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH... L'air, qui est un mélange d'azote et d'oxygène, n'est pas un corps pur.



Tout corps présente **trois domaines de stabilité** où il n'existe en équilibre que sous une seule phase. Ces domaines sont délimités par **trois courbes** où deux phases coexistent en équilibre :

- liquide + vapeur (gaz) : *courbe de vaporisation*
- solide + liquide : *courbe de fusion*
- solide + vapeur (gaz) : *courbe de sublimation*

- Le **point triple** Y représente le point commun aux trois courbes d'équilibre (coexistence simultanée des trois phases).
- Le **point critique**<sup>38</sup> C représente le point au-delà duquel il n'y a plus de distinction possible entre liquide et gaz<sup>39</sup>.

Corps pur	Point triple			Point critique		
	$P_Y$ (bar)	$T_Y$ (K)	$\theta_Y$ (°C)	$P_C$ (bar)	$T_C$ (K)	$\theta_C$ (°C)
hélium (He)	-	-	-	2,295	5,24	- 267,91
néon (Ne)		24,56	- 248,6	26,2	44,45	- 228,7
hydrogène (H <sub>2</sub> )	0,0714	13,81	- 259,34	12,99	33,24	- 239,91
azote (N <sub>2</sub> )	0,127	63,2	- 210,05	33,99	126,2	- 147,1
oxygène (O <sub>2</sub> )	0,0015	54,36	- 218,79	50,46	154,33	- 118,82
méthane (CH <sub>4</sub> )		90,69	- 182,46	46,29	190,6	- 82,5
gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	5,25	216,6	- 56,5	74,05	304,1	31,0
propane (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> )				42,56	369,6	96,8
ammoniac (NH <sub>3</sub> )	0,0617	195,4	77,7	114,7	405,4	132,3
butane (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> )				36	426	153
acétone (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub> )				48	508	235
éthanol (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH)				64,06	516,2	243,1
benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )				48,5	561,6	288,5
eau (H <sub>2</sub> O)	0,00612	273,16	0,01	221,6	647,29	374,14

#### • Cas de l'eau

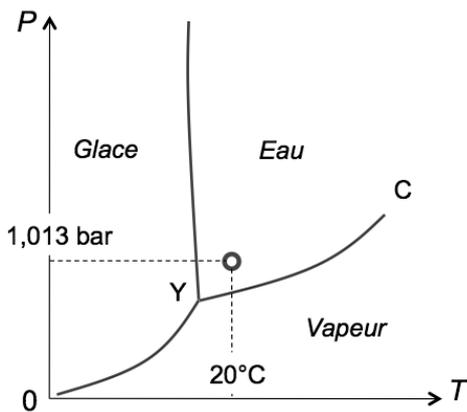
Contrairement aux autres corps, la **masse volumique de la glace** (état solide) est **inférieure à celle de l'eau** (état liquide)<sup>40</sup>. Cette particularité<sup>41</sup> entraîne que la

<sup>38</sup> Plus on se rapproche du point critique, plus les phases liquide et vapeur « se ressemblent » (**continuité de l'état fluide**). Au voisinage de ce point, les propriétés du fluide sont spectaculaires : sa compressibilité devient infinie et il se produit d'énormes fluctuations de densité. Le fluide diffuse alors fortement la lumière et se trouble (opalescence critique). L'étude des points critiques a suscité de nombreux travaux (Kenneth Wilson, prix Nobel de physique 1980).

<sup>39</sup> On parle d'**état fluide** ou d'état « **hypercritique** », voire « **supercritique** ». Ce domaine offre un grand intérêt économique et technique (décaféination, teintures, extractions fines...).

<sup>40</sup> Dans la glace, les **liaisons hydrogène** imposent une distance entre les groupements H<sub>2</sub>O. Quand la température augmente, ces liaisons hydrogène sont progressivement rompues ce qui entraîne une liberté croissante du mouvement des groupements H<sub>2</sub>O leur permettant de se rapprocher et conduisant à une structure plus compacte. Ainsi, l'eau est plus dense que la glace et la glace flotte à sa surface. Parallèlement à ce rapprochement des molécules d'eau sous l'effet de la rupture des liaisons hydrogène, le phénomène de **dilatation thermique** provoque un éloignement de ces mêmes molécules d'eau. Il existe un compromis entre ces deux effets : **la masse volumique de l'eau est maximale à 4 °C** (densité

température de fusion de l'eau diminue légèrement quand la pression augmente<sup>42</sup>.



- **Brouillard et nuages**

La vapeur d'eau est un **gaz invisible**, comme l'oxygène et l'azote. Le **brouillard**<sup>43</sup> ou les **nuages** sont formés de gouttelettes d'eau liquide<sup>44</sup>.

- **Lyophilisation**

Il est possible de passer d'un état solide à un état gazeux sans passer par un état liquide (phénomène de sublimation).

La **lyophilisation** est un procédé de conservation des aliments par **déshydratation**, réalisé en deux étapes : **congélation** puis **sublimation** de la glace formée par diminution de pression.

#### d) Description des fluides

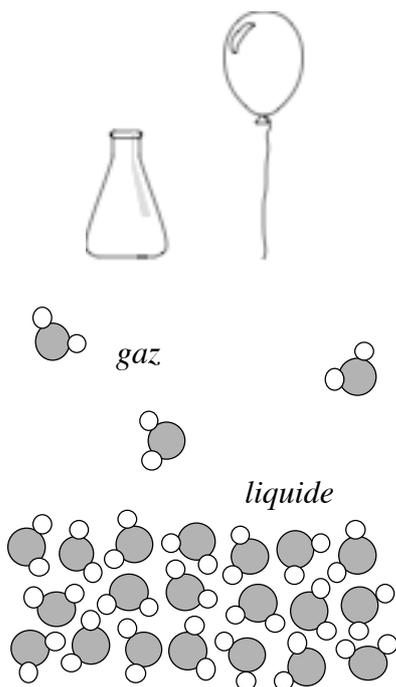
Les liquides et les gaz<sup>45</sup> constituent les **fluides**.

**Macroscopiquement**, les fluides se comportent comme des **milieux déformables** pouvant s'écouler.

- L'**état gazeux** est un état peu dense et **compressible** : un gaz n'a ni volume propre ni de forme propre (un gaz occupe tout l'espace donné).
- L'**état liquide** est un état **dense** et quasi **incompressible** : un liquide possède un volume propre mais pas de forme propre.

À l'**échelle microscopique**, les fluides sont considérés comme des **milieux désordonnés**.

- L'**état gazeux** est un **état dilué** (non condensé) où les molécules sont très éloignées les unes des autres et se déplacent à des vitesses très élevées<sup>46</sup>.
- L'**état liquide** est un **état condensé** de la matière



rigoureusement égale à 1). Ainsi la température au fond d'un récipient contenant un mélange de glace (flottant en surface) et d'eau non agitée est de 4 °C alors qu'elle est de 0 °C en surface.

<sup>41</sup> Partagée avec le bismuth.

<sup>42</sup> En effet, si l'on comprime une zone d'un bloc de glace à 0 °C, la glace va fondre à cet endroit. Il s'agit cependant d'un phénomène habituellement de faible ampleur ( $-0,0074 \text{ K}\cdot\text{bar}^{-1}$ , soit une réduction de l'ordre de 1 °C tous les 100 bars) mais envisageable dans le cas de pressions considérables (glissement des glaciers).

<sup>43</sup> Comme celui qui se forme au-dessus d'une **casserole d'eau bouillante**.

<sup>44</sup> Ces gouttelettes d'eau résultent de la condensation de la vapeur d'eau dans de l'air plus frais en présence d'impuretés.

<sup>45</sup> **Gaz**, terme créé sur le grec « khaos », est *invariable*.

<sup>46</sup> Ces vitesses sont de l'ordre de grandeur de celle du son dans l'air ( $340 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  à 20 °C).

(comme les solides<sup>47</sup>), où les molécules « glissent » les unes au contact des autres<sup>48</sup>. Leurs positions relatives se modifient continuellement<sup>49</sup>.

Fluide (1 bar, 0 °C)	Eau liquide	Air
Densité moléculaire (m <sup>-3</sup> )	3,3·10 <sup>28</sup>	2,7·10 <sup>25</sup>
Distance intermoléculaire (m)	3·10 <sup>-10</sup>	3·10 <sup>-9</sup>
Masse volumique (kg·m <sup>-3</sup> )	10 <sup>3</sup>	1,3
Volume molaire (litres)	0,018	22,4

### I.3. Température d'un corps

#### a) Température mesurable

D'abord associée à la sensation de chaud et de froid<sup>50</sup>, la recherche d'une définition pour la température a fait l'objet de nombreux tâtonnements. On définit en fait quatre températures : la **température comme grandeur mesurable**, la **température absolue**, la **température cinétique** et la **température thermodynamique**.

Ainsi, on ne mesure jamais *directement* une température. Un **thermomètre** est un système dont on mesure une grandeur physique<sup>51</sup>, elle-même fonction de la température<sup>52</sup>. On associe alors une variation de température à la variation de la grandeur considérée<sup>53</sup>.

<sup>47</sup> L'**état solide** est un état **condensé** (empilement des constituants), **ordonné** (état cristallin) **ou désordonné** (état amorphe) de la matière. Les mouvements des atomes du corps se réduisent à de simples oscillations autour de positions d'équilibre (sans modification de leur disposition relative).

<sup>48</sup> Le « frottement » plus ou moins important des molécules les unes au contact des autres est à l'origine des phénomènes de **viscosité** dans les liquides.

<sup>49</sup> Phénomène mis en évidence par le **mouvement brownien** (du botaniste écossais Robert Brown) qui a observé le mouvement incessant et désordonné de grains de pollen (de taille microscopique, de l'ordre du micromètre) en suspension dans de l'eau (1827). Albert Einstein expliqua (1905) qu'il s'agit d'une manifestation macroscopique due à l'agitation incessante et désordonnée des molécules d'eau. Les expériences du français Jean Perrin (1908) confirmèrent cette théorie.

<sup>50</sup> Cette **notion intuitive de la température** liée au sens du toucher (propriété tactile), présente de sérieux inconvénients : elle est *subjective* (dépend de la nature de l'objet touché), *relative* (dépend de l'individu), *limitée* (domaine restreint sous peine de douleur) et de plus « *invisible* » (pas d'étalon).

<sup>51</sup> Dilatation d'un corps d'un liquide, d'un métal ou d'un gaz, résistance électrique d'un fil métallique...

<sup>52</sup> Les premiers dispositifs de repérage de la température exploitaient la dilatation d'un fluide dans un tube de verre : **thermoscope à air** (1612) ou **thermomètre à alcool** (1654) **ou à mercure** (1724). Le thermoscope à air a été réalisé par Santorio (1561-1636), un médecin de Padoue (Vénétie, Italie), pour suivre l'évolution de la fièvre d'un malade. Il s'agissait d'un appareil dérivé de celui d'Héron d'Alexandrie (100 avant notre ère) constitué d'une ampoule remplie d'air reliée à un tube plongeant dans de l'eau.

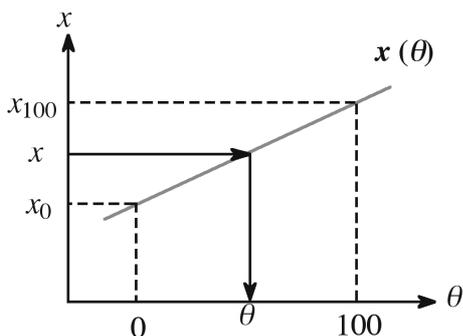
<sup>53</sup> Ainsi, un **être humain**, avec une température constante de 37 °C, n'est pas un bon thermomètre car il n'est jamais en équilibre thermique avec l'extérieur, c'est plutôt un thermostat. Un **thermostat** est un système dont la température reste fixe, quelle que soit l'énergie reçue ou cédée.

- **Principe « zéro »** de la thermodynamique<sup>54</sup> :

Deux corps en contact depuis suffisamment longtemps sont en **équilibre thermique** : on dit qu'ils sont alors à la même « température ».

- **Échelles empiriques de température**

On réalise une échelle de température en choisissant *deux points de référence fixes* auxquels on attribue deux valeurs particulières. On divise cet intervalle fondamental en parties égales : chaque partie représente un **degré** de l'échelle considérée. Il existe ainsi de nombreuses échelles de température possibles : Fahrenheit<sup>55</sup>, Réaumur<sup>56</sup>, Celsius<sup>57</sup> ...



- **Échelle Celsius**

L'échelle Celsius (1742) est une **échelle** linéaire **centésimale**<sup>58</sup> dont les deux points fixes sont :

$\theta = 0$  pour la température de la glace fondante<sup>59</sup>

$\theta = 100$  pour la température de l'eau bouillante<sup>60</sup>

Cette échelle devint l'**échelle légale** de température à la Convention (1794). L'équation thermométrique associée est :

$$\theta = 100 \frac{x - x_0}{x_{100} - x_0}$$

$x$  est la grandeur thermométrique considérée alors que  $x_0$  et  $x_{100}$  sont les valeurs de cette grandeur pour  $\theta = 0$  et  $\theta = 100$  respectivement.

- **Inconvénient des échelles Celsius**

<sup>54</sup> Ce principe « zéro » ou « **principe de Fowler** » a été formulé tardivement (1931) mais il représente le fondement de la thermodynamique : il stipule que l'on peut définir et mesurer la température d'un corps en équilibre thermique avec un capteur (un thermomètre).

<sup>55</sup> Le physicien prussien Daniel Gabriel **Fahrenheit** (1686-1736) proposa en 1717 un thermomètre à mercure dont le choix de l'échelle permet d'éviter les valeurs négatives en hiver, en Europe. Il s'agit d'une échelle centésimale à laquelle il fixa à 0 °F la température d'un mélange réfrigérant dont la composition exacte s'est perdue mais qui correspondrait à la température minimale observée en hiver à Dantzig (-17,8 °C) et à 96 °F la température du corps humain en bonne santé (!). Plus tard, la température de fusion de la glace fut placée à 32 °F et celle de l'eau bouillante à 212 °F. La correspondance avec l'échelle Celsius est :  $t$  (°F) = 1,8  $\theta$  (°C) + 32. Cette échelle est encore utilisée de nos jours aux États-Unis.

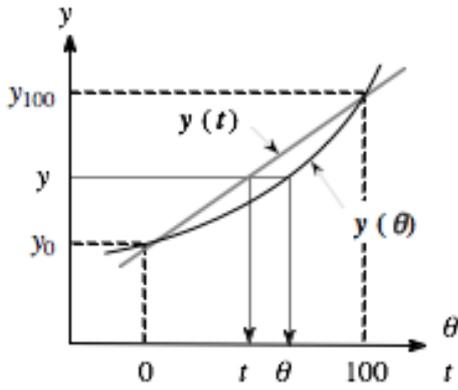
<sup>56</sup> Le physicien et naturaliste français René Antoine Ferchault de **Réaumur** (1683-1757) étudia méticuleusement l'étalonnage des thermomètres à alcool (« esprit-de-vin »), les plus courants à cette époque (1730). Il proposa une échelle divisée en 80° entre la température de la glace fondante et celle de l'eau bouillante. Il étudia également la transformation de la fonte en acier par addition de fer ainsi que la cémentation et la trempe (1722).

<sup>57</sup> Anders **Celsius** (1701-1744), astronome et physicien suédois.

<sup>58</sup> L'échelle est **centésimale** (ou **centigrade**) lorsqu'un degré représente la centième partie entre les deux points fixes.

<sup>59</sup> Eau liquide en équilibre avec l'eau solide (glace) à la **pression « normale »** (niveau de la mer) de 101 325 Pa.

<sup>60</sup> Eau liquide en équilibre avec l'eau vapeur (vapeur d'eau) toujours à la pression « normale ».



Pratiquement, il existe autant d'échelles Celsius que de thermomètres. En effet, les échelles Celsius associées à des thermomètres s'appuyant sur des grandeurs physiques différentes, ne coïncident pas, car l'évolution des grandeurs thermométriques n'est, en général, pas linéaire<sup>61</sup>. Il faut donc choisir un thermomètre particulier et étalonner les autres par rapport à lui.

- **Thermomètre normal à hydrogène**

Il s'agit du thermomètre de référence, basé sur l'échelle absolue des températures où la grandeur thermométrique que l'on mesure est la pression  $P$  du gaz, fonction linéaire de la température absolue  $T$  telle que :

$$T = T_0 \lim_{P_0 \rightarrow 0} \frac{P}{P_0}$$

D'utilisation peu commode, il sert à déterminer avec précision des températures de « points fixes » servant de points de repère pour les autres thermomètres (**annexe A1**) plus faciles d'emploi (thermomètres à dilatation, thermocouples, thermomètres à résistance, pyromètres...).

- **Échelle internationale des températures**

Devant la difficulté d'utilisation du thermomètre légal à hydrogène, il a été défini une échelle internationale de température destinée au calibrage des autres instruments de mesure. **Quatorze points fixes** (états d'équilibre) ont été adoptés en 1990 (ITS 90)<sup>62</sup> :

1. Point triple de l'hydrogène	- 259,3467 °C
2. Point triple du néon	- 248,5939 °C
3. Point triple de l'oxygène	- 218,7916 °C
4. Point triple de l'argon	- 189,3442 °C
5. Point triple du mercure	- 38,8344 °C
6. Point triple de l'eau <sup>63</sup>	+ 0,01 °C
7. Fusion <sup>64</sup> du gallium	29,7646 °C

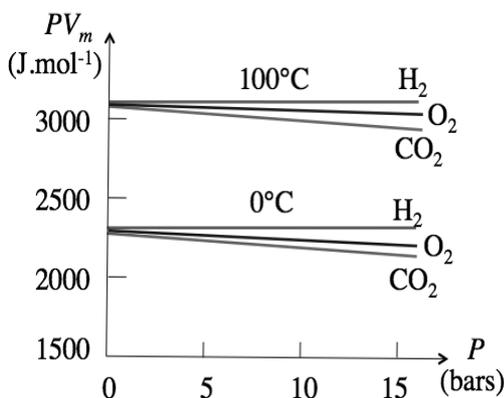
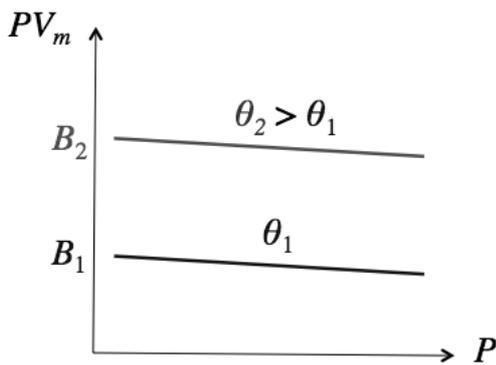
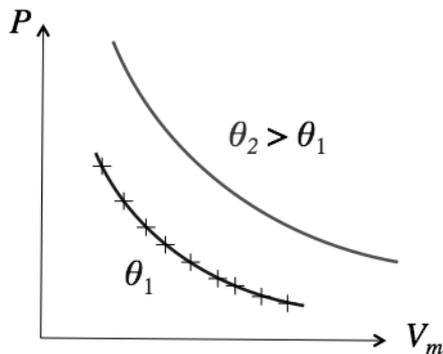
<sup>61</sup> Autrement dit, **deux thermomètres n'indiquent pas la même valeur en dehors des points fixes**. De plus, on ne peut pas définir le quotient de deux températures : dire qu'une valeur de température est le double d'une autre température n'a de sens que relativement à une échelle donnée : des températures de  $\theta_1 = 20$  °C et  $\theta_2 = 40$  °C correspondent respectivement à 68 °F et 108 °F, autrement dit  $\theta_2 = 2\theta_1$  dans l'échelle Celsius mais  $\theta_2 \neq 2\theta_1$  dans l'échelle Fahrenheit. Pour les mêmes raisons, on ne peut définir la somme de deux températures.

<sup>62</sup> ITS 90 : *International Temperature Scale 1990*.

<sup>63</sup> L'équilibre glace (solide) / eau (liquide) / vapeur d'eau (gaz) est réalisé à une pression de 612 Pa ( $6,12 \cdot 10^{-3}$  bar).

8. Fusion de l'indium	156,5985 °C
9. Fusion de l'étain	231,928 °C
10. Fusion du zinc	419,527 °C
11. Fusion de l'aluminium	660,323 °C
12. Fusion de l'argent	961,78 °C
13. Fusion de l'or	1064,18 °C
14. Fusion du cuivre	1084,62 °C

## b) Température absolue



### • Étude des isothermes d'un gaz

L'expérience montre que, pour une quantité donnée  $n$  de gaz, la pression  $P$ , le volume  $V$  et la température  $\theta$  ne sont pas des grandeurs indépendantes : une variation de l'une de ces grandeurs modifie les deux autres.

En revanche, si l'on maintient la température (isotherme), la pression ne dépend plus que du volume :

$$P = P(V_m) \quad \text{où} \quad V_m = \frac{V}{n}$$

$V_m$  : volume molaire du gaz ( $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$n$  : quantité de gaz (mol)

Tracée dans un diagramme  $P(V_m)$  ou *diagramme de Clapeyron*<sup>65</sup>, l'évolution isotherme des gaz usuels aux faibles pressions, ont l'allure d'hyperboles.

Dans un diagramme  $PV_m(P)$  ou *diagramme d'Amagat*<sup>66</sup>, et pour des pressions ne dépassant pas quelques bars, les isothermes sont bien rectilignes mais légèrement obliques et obéissent à une équation du type<sup>67</sup> :

$$PV_m = AP + B$$

La valeur de  $A$  (pente) dépend à la fois de l'isotherme considérée et de la nature du gaz. En revanche, la valeur de  $B$  (ordonnée à l'origine) ne dépend que de la température : pour une température donnée et *quelle que soit la nature du gaz*, toutes les isothermes d'Amagat **extrapolées à l'origine** passent par le même point<sup>68</sup>.

Cette circonstance exceptionnelle permet de définir une **échelle absolue de température**, indépendante

<sup>64</sup> Toutes les températures de fusion sont prises à la pression atmosphérique « normale » à 1013,25 hPa (1,013 25 bar). La température de fusion de la glace s'effectue à 0 °C.

<sup>65</sup> Émile **Clapeyron**, ingénieur et physicien français (1799-1864).

<sup>66</sup> Émile **Amagat**, physicien français (1841-1915).

<sup>67</sup> Une hyperbole « idéale » (au sens mathématique) donnerait une équation du type  $PV_m = \text{constante}$ , c'est-à-dire une droite horizontale indépendante de  $P$  tracée dans un diagramme  $PV_m = f(P)$ .

<sup>68</sup> Ainsi, aux pressions « évanouissantes » (quand la pression tend vers 0), tous les gaz se comportent de la même façon.

du type de thermomètre. On définit la température absolue  $T$  comme étant proportionnelle à l'ordonnée limite  $B$  considérée comme *grandeur thermométrique* puisqu'elle ne dépend *que* de la température<sup>69</sup> (coefficient de proportionnalité  $a$ ) :

$$B = a T \quad \text{avec} \quad B = \lim_{P \rightarrow 0} PV_m = B(\theta)$$

Ainsi, le quotient des ordonnées limites  $B_1$  et  $B_2$  pour deux températures différentes  $\theta_1$  et  $\theta_2$  définies dans une échelle quelconque (Celsius par exemple) correspond à un **quotient de températures absolues** :

$$\frac{B_1}{B_2} = \frac{B(\theta_1)}{B(\theta_2)} = \frac{T_1}{T_2} \quad \text{soit} \quad T_2 = \frac{B_2}{B_1} T_1$$

En particulier, l'expérience montre que :

$$\frac{B(100^\circ\text{C})}{B(0^\circ\text{C})} = 1,366 \ 10$$

De façon à ajuster l'échelle absolue avec l'échelle légale Celsius, la température de la glace fondante a été choisie arbitrairement à 273,15. Cette valeur particulière donne une valeur de 373,15 pour l'eau bouillante, car :

$$273,15 \times 1,366 \ 10 = 373,15$$

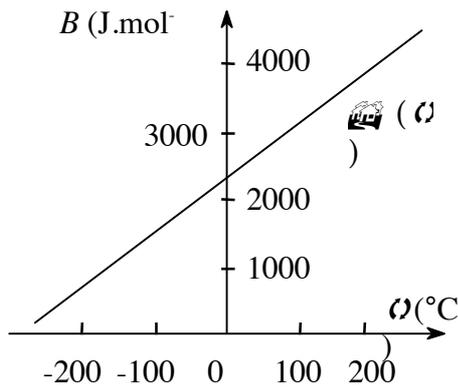
L'unité de cette température a été appelée le **kelvin**<sup>70</sup> (K). Une variation de température de 1 K est alors identique à une variation de 1 °C. L'échelle Celsius est alors déduite de l'échelle absolue par une simple **translation d'origine**<sup>71</sup> :

$$\theta (^\circ\text{C}) = T (\text{K}) - 273,15$$

**En pratique**, on se contente le plus souvent de l'approximation :

$$\theta (^\circ\text{C}) = T (\text{K}) - 273$$

La plus basse température que puisse théoriquement atteindre un corps est appelée « **zéro absolu** » : elle correspond à  $-273,15^\circ\text{C}$ .



<sup>69</sup> Comme physiquement  $P$  et  $V_m$  sont des grandeurs toujours positives, toutes les valeurs de cette échelle sont positives et la valeur de  $B = 0$  correspond à un « **zéro absolu** ».

<sup>70</sup> Le kelvin est une unité « vraie ». Elle ne résulte pas d'une division centésimale ou autre type de division : **le degré kelvin (°K) est donc à proscrire**. Le kelvin fut proposé en 1954 et définitivement adoptée en 1968.

<sup>71</sup> Autrefois, les anglo-saxons avaient choisi le degré **Rankine** (°R) comme unité de température absolue pour correspondre simplement avec leur échelle Fahrenheit :  $T (\text{K}) = 5/9 T (^\circ\text{R})$ .



*Seule la température absolue  
permet de faire des calculs<sup>72</sup>.*

Ainsi, la différence de deux températures dans l'échelle Celsius s'exprime en kelvins<sup>73</sup> :

$$\theta_1 = 25 \text{ °C} \text{ et } \theta_2 = 18 \text{ °C} \quad \text{alors} \quad \theta_1 - \theta_2 = 7 \text{ K}$$

Cette échelle absolue n'a besoin que d'un **point fixe** pour **référence** : le choix s'est porté sur le point triple de l'eau à 273,16 K (0,01 °C)<sup>74</sup> correspondant à une pression de 612 Pa.

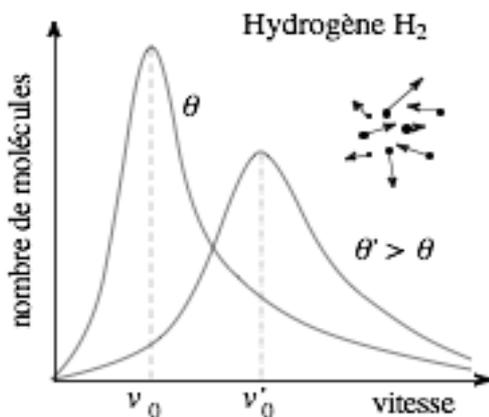
### c) Température cinétique

La température d'un corps est la traduction macroscopique des **mouvements incessants des molécules** de ce corps<sup>75</sup>. Comme ces mouvements sont d'autant plus importants que la température est élevée, on parle d'**agitation thermique**.

Dans un **gaz au repos**, toutes les molécules n'ont pas la même vitesse : leur distribution est continue et présente un maximum qui dépend de la température<sup>76</sup>. On est ainsi conduit à distinguer trois valeurs particulières de la vitesse des molécules :

- la vitesse la plus probable<sup>77</sup>  $v_0$
- la vitesse moyenne<sup>78</sup>  $\langle v \rangle$
- la vitesse quadratique moyenne  $u$  telle que :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle}$$



Gaz (20°C)	$v_0$ (m·s <sup>-1</sup> )	$\langle v \rangle$ (m·s <sup>-1</sup> )	$u$ (m·s <sup>-1</sup> )
H <sub>2</sub>	1554	1755	1904
N <sub>2</sub>	416	465	510

<sup>72</sup> Seule l'échelle absolue permet de définir les opérations d'**addition**, de **soustraction**, de **produit**, de **quotient**... de deux ou plusieurs températures. Dire que 40 °C est le double de 20 °C n'a pas de sens physique.

<sup>73</sup> De même, dans l'écriture des unités des grandeurs dérivées, il est conseillé d'utiliser le kelvin plutôt que le degré Celsius (ex : 52 J·K<sup>-1</sup> est préférable à 52 J·°C<sup>-1</sup>).

<sup>74</sup> La température de fusion de la glace à 273,15 K a l'inconvénient de légèrement dépendre de la pression et n'a donc pas été retenu.

<sup>75</sup> La température est ainsi une notion indissociable de celle de matière. La température en un point représente en fait la température d'un petit élément de volume entourant ce point. Ce volume doit être suffisamment petit pour être considéré comme « ponctuel » à notre échelle d'observation mais assez grand pour contenir un grand nombre de molécules afin que la notion de moyenne ait un sens. Ainsi, il n'y a pas de température du vide. De même, la température d'une molécule individuelle est non pertinente.

<sup>76</sup> Cette distribution des vitesses est d'autant plus étalée que la température est élevée. Elle a été décrite en termes de probabilités par Maxwell en 1860 et vérifiée depuis expérimentalement sur des jets de gaz.

<sup>77</sup> La **vitesse la plus probable** correspond au maximum de la courbe de répartition des vitesses.

<sup>78</sup> La **vitesse moyenne** est la moyenne de la norme du vecteur vitesse. En revanche, le vecteur vitesse moyenne d'un gaz au repos est nul.

O <sub>2</sub>	390	440	478
CO <sub>2</sub>	332	375	407

Des calculs statistiques montrent que :

$$v_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} u = 0,816 u \quad \text{et} \quad \langle v \rangle = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} u = 0,921 u$$

- **Température cinétique d'un gaz**

On montre que la température  $T$  d'un gaz à faible pression est proportionnelle à l'**énergie cinétique moyenne**<sup>79</sup> de ses molécules, autrement dit au carré de leur **vitesse quadratique moyenne**. Pour une molécule de masse  $m$ , on a :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k T$$

$$k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (constante de Boltzmann)}$$

Pour une mole du gaz, on a :

$$\frac{1}{2} M u^2 = \frac{3}{2} k N_A T$$

$M$  : masse molaire du gaz ( $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  (nombre d'Avogadro)

En posant  $k N_A = R$ , on obtient :

$$T = \frac{M}{3R} u^2$$

$$R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} \text{ (constante des gaz parfaits)}$$

La température absolue est appelée ici température cinétique.

## I. 4. Pression dans un fluide

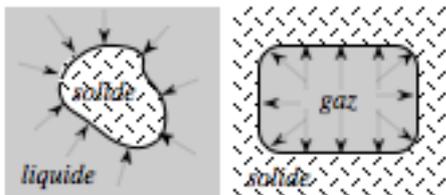
### a) Force pressante et pression

Un fluide exerce sur tout élément de surface d'un solide immergé, une **force pressante** (annexe A3) :

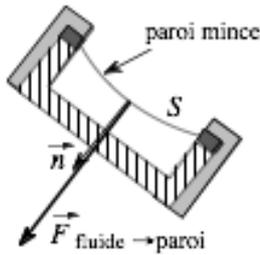
$$d\vec{F} = P dS \vec{n}$$

La **pression**  $P$  correspond ainsi à la composante normale par unité d'aire de la force  $d\vec{F}$ . Ainsi, la **force pressante** (N) est une grandeur **vectorielle** alors que la **pression** (Pa) est une grandeur **scalaire**.

Pour un **fluide au repos**,  $d\vec{F}$  est perpendiculaire à la surface  $dS$  (donc colinéaire à  $\vec{n}$ ), d'où :



<sup>79</sup> La température est donc une grandeur qui peut recevoir une interprétation mécanique si l'on se place au niveau microscopique, c'est-à-dire à celui des molécules. Ainsi, **la température d'un atome n'a donc aucun sens**.



$$dF = P dS$$

La pression  $P$  dépend de la position du point  $M$  de la surface considérée. Lorsque cette pression est uniforme sur l'ensemble d'une surface  $S$ , on a :

$$P = \frac{F}{S}$$

- **Mesure de pression**

Un capteur de pression (manomètre) est composé d'une capsule rigide et étanche (vide d'air) munie d'une membrane mince élastique (lame métallique). La mesure de la déformation de cette membrane est proportionnelle à la pression.

- Un **solide** transmet les **forces**

Considérons un solide dont deux faces opposées sont de sections différentes. L'application d'une force  $F_1$  au niveau de la section  $S_1$  est intégralement transmise (solide *indéformable*) au niveau de la section  $S_2$ .

En revanche, l'application d'une pression  $P_1$  en  $S_1$  se traduit par une pression  $P_2$  différente en  $S_2$ . Ainsi :

$$F_1 = F_2 \quad \text{et} \quad P_2 = P_1 \frac{S_1}{S_2}$$

- Un **fluide** transmet les **pressions**

Considérons maintenant un récipient comportant deux pistons de sections différentes renfermant un liquide ou un gaz (fluide *déformable*). L'application d'une pression  $P_1$  au niveau de la section  $S_1$  est transmise en tout point du fluide et en particulier au niveau de la section  $S_2$ .

En revanche, l'application d'une force  $F_1$  en  $S_1$  se traduit en  $S_2$  par une force multipliée par le rapport des sections (théorème de Pascal<sup>80</sup>). Ainsi :

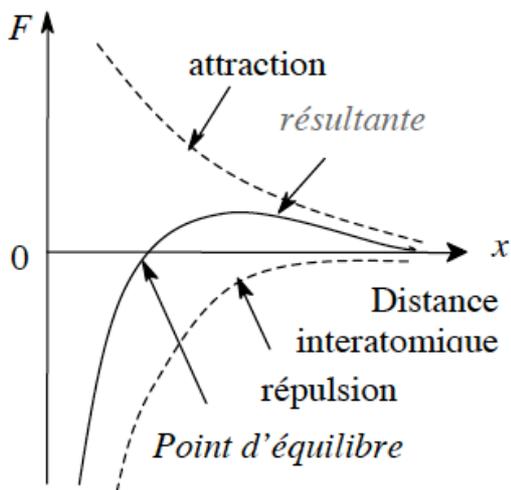
$$P_1 = P_2 \quad \text{et} \quad F_2 = F_1 \frac{S_2}{S_1}$$

## b) Origine de la pression

- **Interactions moléculaires**

Les molécules d'un fluide exercent les unes sur les autres des forces de très **courte portée**, à la fois at-

<sup>80</sup> Blaise **Pascal**, mathématicien, physicien, philosophe et écrivain français (1623-1662), inventeur, entre autres, à l'âge de 18 ans, d'une machine à calculer.



tractives et répulsives.

- Les forces **attractives** sont de nature électrostatique<sup>81</sup>. Leur contribution à la pression est appelée **pression moléculaire** ( $P_m < 0$ ).
- Les forces **répulsives** ne s'exercent que lors d'un **choc**<sup>82</sup>. Leur contribution à la pression est appelée **pression cinétique** ( $P_c > 0$ ).

La force élémentaire  $dF$  résultant des interactions moléculaires sur une paroi de surface  $dS$  est donc :

$$dF = (P_m + P_c) dS$$

#### • Cas des gaz

En raison des grandes distances intermoléculaires caractérisant les gaz (état dilué), la pression moléculaire est généralement très faible devant la pression cinétique<sup>83</sup>. La pression exercée par un gaz résulte donc essentiellement des chocs des atomes du gaz sur ceux de la paroi solide.

#### • Cas des liquides

La proximité des molécules dans un liquide (état condensé) engendre une pression moléculaire (attractive) élevée, mais du même ordre de grandeur que la pression cinétique (répulsive) due à l'agitation moléculaire et leurs effets se compensent<sup>84</sup>. La pression exercée par un liquide au repos *dans un champ de pesanteur* est alors essentiellement due à son **poinds**<sup>85</sup>.

Cependant, même en état d'**apesanteur** ( $g = 0$ ), un liquide exerce une pression sur les parois du récipient qui le contient grâce à la contribution de la pression mo-



« On a marché sur la Lune »  
(Hergé, 1954)

<sup>81</sup> **Forces de van der Waals** résultant de l'existence de **dipôles instantanés, induits ou permanents** dus à la répartition des charges positives ou négatives dans les atomes et entre les molécules (forces d'interaction de **London**, de **Debye** ou de **Keesom**, selon le type de dipôle). Ces forces ne s'exercent qu'à très courte distance avec une portée de quelques rayons atomiques (soit de l'ordre de 0,2 à 10 nm)

<sup>82</sup> Un **choc** est une interaction très brève qui ne s'exerce qu'à l'occasion du contact de deux corps. Durant leur déplacement, les molécules d'un gaz subissent un très grand nombre de chocs. Dans les conditions usuelles (1 bar, 20 °C), le nombre de collisions que subit une molécule donnée contre les autres molécules du gaz est d'environ  $10^8$  (cent millions) par seconde.

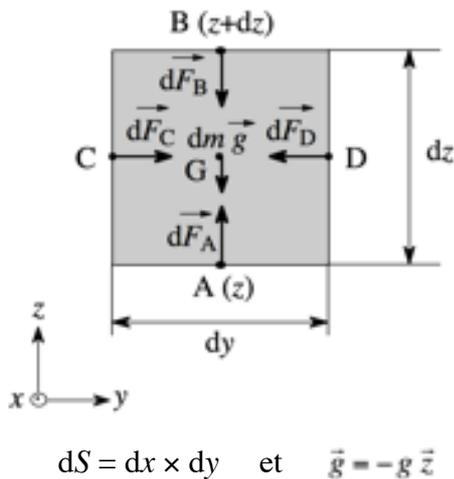
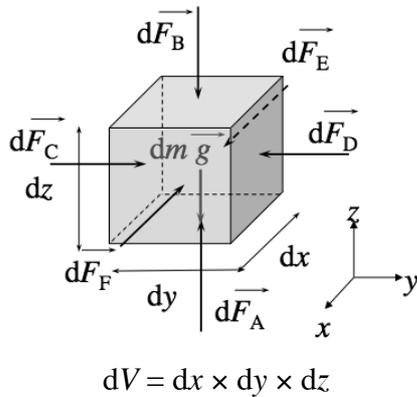
<sup>83</sup> De l'ordre de 1000 fois plus faible.

<sup>84</sup> Par ailleurs, les forces attractives contribuant à la pression moléculaire assurent la **cohésion** des molécules d'un liquide (ou d'un solide) et jouent un rôle considérable dans leur **comportement physicochimique** (solubilité, mouillabilité, adsorption...). On retrouve ces forces moléculaires en action dans les phénomènes de **capillarité**.

<sup>85</sup> Contrairement aux gaz où les forces de gravité restent négligeables pour des volumes limités à quelques mètres cubes en raison de leur faible masse volumique.

léculaire<sup>86</sup>.

### c) Loi fondamentale de la statique des fluides



Considérons un « petit » cube<sup>87</sup> de fluide  $dV$  (six faces notées de A à F) de hauteur  $dz$ , de surface de base  $dS = dx \times dy$  de masse  $dm$ , et de masse volumique  $\rho$ .

#### • Équilibre des forces

Dans un *champ de pesanteur vertical et uniforme*<sup>88</sup>, les forces de pression exercées par le fluide extérieur au volume  $dV$ , équilibrent le poids du fluide :

$$d\vec{F}_A + d\vec{F}_B + d\vec{F}_C + d\vec{F}_D + d\vec{F}_E + d\vec{F}_F + dm\vec{g} = \vec{0}$$

— Projection sur l'axe  $x$  :  $dF_E - dF_F = 0$

— Projection sur l'axe  $y$  :  $dF_C - dF_D = 0$

Les forces sur les faces verticales « en regard » se compensent deux à deux : la pression est uniforme (isobare) dans un plan horizontal.

— Projection sur axe  $z$  :  $dF_A - dF_B - dm g = 0$

Les forces pressantes dépendent de l'altitude :

$$dF_A = P(z) dS \quad \text{et} \quad dF_B = P(z+dz) dS$$

alors  $P(z) dS - P(z+dz) dS - dm g = 0$  d'où :

$$P(z) - P(z+dz) = \frac{dm}{dS} g$$

Sachant que  $dm = \rho dV = \rho dS dz$ , alors :

$$P(z) - P(z+dz) = \rho g dz$$

Comme,  $dP = P(z+dz) - P(z)$ , alors<sup>89</sup> :

$$\boxed{dP = -\rho g dz}$$

L'intégration de cette relation<sup>90</sup> nécessite la connaissance des lois de variation de  $\rho$  et  $g$  avec l'altitude.

#### • Application aux gaz

En tant que fluide compressible, la masse volumique d'un gaz varie avec la pression. Pour l'air (atmos-

<sup>86</sup> Si un liquide en état d'apesanteur tend bien à minimiser sa surface et prendre la forme d'une sphère, le verre de whisky du **capitaine Haddock** n'a en fait aucune raison de se vider tout seul en raison des forces moléculaires attractives élevées existant entre le liquide et le verre, même en l'absence de gravité.

<sup>87</sup> La considération d'un « petit » élément de volume permet de « négliger » la variation de la masse volumique du fluide et de l'accélération de la pesanteur avec l'altitude (variations infiniment petites du deuxième ordre).

<sup>88</sup> Fluide au repos (pas de mouvement d'ensemble du fluide).

<sup>89</sup> Par définition d'une différentielle (accroissement au premier ordre).

<sup>90</sup> Le **signe moins** provient du fait que la pression décroît avec l'altitude (axe vertical  $z$  opposée à l'action de  $g$ ).

phère isotherme à 15 °C), on a une diminution exponentielle de la pression avec l'altitude :

$$g = 9,81 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$$

$z$ (m)	0	110	1000	4810	8848
$P$ (bars)	1,013	1	0,88	0,56	0,35
$\rho$ (kg·m <sup>-3</sup> )	1,22	1,21	1,06	0,68	0,42

Sur une **faible dénivellation** ( $\Delta z \approx 10$  m), on peut considérer  $\rho$  comme constante, on a :

$$\Delta P = -\rho g \Delta z \approx 120 \text{ Pa} \quad \text{d'où} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = \frac{120}{10^5} \approx 0,1 \%$$

**Dans un réservoir**, même de grande dimension, on peut donc considérer la **pression d'un gaz comme constante** en tout point du volume<sup>91</sup>.

- **Application aux liquides**

Les liquides sont des fluides très faiblement compressibles. On constate une légère augmentation de la masse volumique de l'eau avec les très fortes pressions. Autrement dit, même sur de grandes profondeurs, on peut considérer  $\rho$  comme indépendante de la pression<sup>92</sup> c'est-à-dire **incompressible**.

$\rho$ (m <sup>3</sup> ·kg <sup>-1</sup> )	50 bars	200 bars	500 bars
20 °C	1000,50	1007,25	1019,99
100 °C	960,61	967,40	980,30
200°C	867,30	878,12	897,18

## d) Hydrostatique

- **Différence de pression** entre deux points d'un liquide

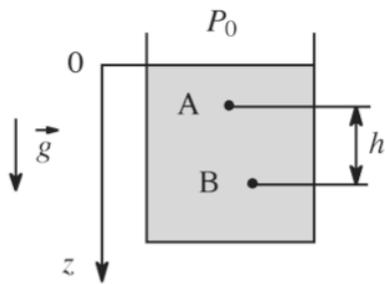
Entre deux points A et B d'un liquide, l'intégration de la loi fondamentale donne :

$$\int_{P_A}^{P_B} dP = -\rho g \int_{z_A}^{z_B} dz$$

$$\text{soit} \quad P_B - P_A = -\rho g (z_B - z_A)$$

<sup>91</sup> À grande échelle (pays), on trouve des régions à hautes pressions (anticyclones) et des régions à basses pressions (dépressions) : c'est l'**origine des vents**.

<sup>92</sup> Entre 1 bar (pression atmosphérique) et 1000 bars (pression sous 10 km d'eau), la variation de la masse volumique de l'eau n'est que de l'ordre de 4 %.

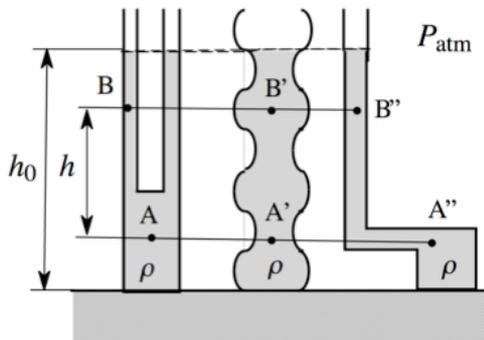


Cependant **en pratique**, il est plus commode d'adopter une orientation descendante de l'axe  $z$  (selon la profondeur)<sup>93</sup>. On a alors une expression équivalente :

$$P_B - P_A = \rho g (z_B - z_A) = \rho g h$$

Pour l'eau ( $\rho = 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), où la pression au niveau de la mer ( $h = 0$ ) est  $P_0 = 1,013 \text{ bar}$ , on a<sup>94</sup> :

$h$ (m)	0	10	100	1000	11 000
$P$ (bars)	1,013	1,98	10,8	99,1	1080

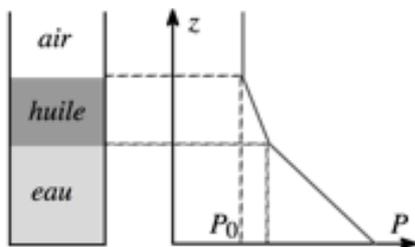


#### • Conséquences importantes

— La différence de pression entre deux points situés dans un **même liquide** ne dépend que de la profondeur.  
 — La pression en un point d'un liquide est **indépendante de la forme du récipient**<sup>95</sup>. En particulier, la pression exercée par le liquide au fond d'un récipient n'est fonction que de la hauteur du liquide dans le récipient.

— La **surface libre du liquide** en équilibre au contact de l'atmosphère est toujours un **plan horizontal**.

— Des **liquides** non miscibles se hiérarchisent en fonction de leurs masses volumiques : l'huile (liquide le moins dense :  $0,9 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) surnage toujours à la surface de l'eau (liquide le plus dense :  $10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), quel que soit l'ordre de remplissage<sup>96</sup>.



#### e) Applications

#### • Baromètres à mercure (annexe 2)

Récipient ouvert rempli de mercure surmonté d'un tube fermé dont la partie supérieure est vide<sup>97</sup>. La hauteur  $h$  de la colonne de mercure indique la valeur de la pression extérieure ( $P_A = P_{\text{atm}}$  et  $P_B = 0$ ) :  $P_{\text{atm}} = \rho_{\text{Hg}} g h$

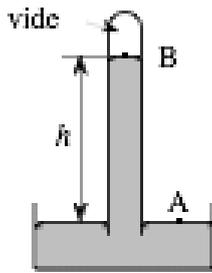
<sup>93</sup> Ce qui revient à orienter l'axe  $z$  dans le même sens que l'action de  $g$ , autrement dit de supprimer le signe  $-$  dans l'expression de la loi fondamentale.

<sup>94</sup> Dans l'eau, la pression augmente de 1 bar lorsque la profondeur augmente de 10 m : cette surpression est considérable. Dans l'air, elle ne diminue que de 0,0013 bar pour une augmentation d'altitude de 10 m.

<sup>95</sup> **Tonneau de Pascal** (1623-1662) : démonstration spectaculaire au moyen d'un tonneau fermé rempli d'eau surmonté d'un long tube de faible section. La surpression à l'intérieur du tonneau dépend de la hauteur d'eau dans le tube et non pas de la section du tube : pour un tube de  $1 \text{ cm}^2$ , il suffit d'y verser 1 litre d'eau pour que la colonne atteigne 10 m, ce qui produit une surpression de l'ordre de 1 bar, capable de faire éclater le tonneau !

<sup>96</sup> Résultat identique pour des fluides compressibles et même pour les solides déformables (structure profonde de la terre en couches concentriques de matériaux dont la densité augmente avec la profondeur : croûte (densité de 2,6 à 2,8), manteau (densité de 3,5 à 6), noyau (densité de 10 à 12), graine (densité de 12 à 13).

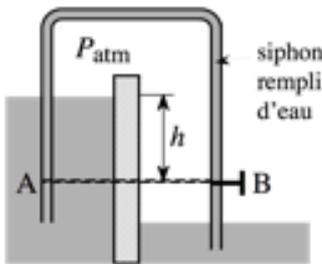
<sup>97</sup> Il ne s'agit pas d'un vide rigoureux : il y règne la pression de vapeur saturante du mercure qui est très faible et varie peu avec la température.



La pression atmosphérique au niveau de la mer (1013 hPa) correspond ainsi à une hauteur de 76 cm de mercure<sup>98</sup>. La même technique est encore utilisée pour la mesure de la pression artérielle des individus<sup>99</sup>.

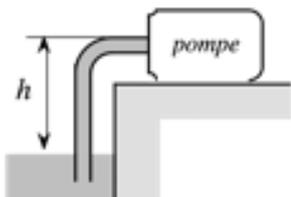
- **Écluses et siphons**

Toutes les surfaces libres d'un liquide homogène au repos sont à la même altitude ( $P_{\text{surf}} = P_{\text{atm}}$ ). Ce phénomène est utilisé pour le remplissage des bassins d'écluses et explique le fonctionnement des siphons (vases communicants). Le siphon entre en action dès que le robinet est ouvert car :  $P_A = P_{\text{atm}} + \rho g h = P_B > P_{\text{atm}}$



- **Pompes aspirantes**

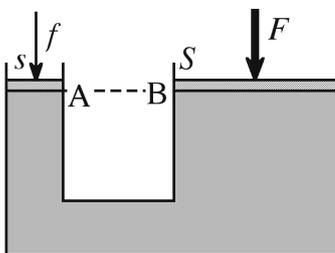
La pression à la pompe est  $P = P_{\text{atm}} - \rho g h$ . Cette pression est négative si  $\rho g h > P_{\text{atm}}$ , c'est-à-dire, pour de l'eau, pour  $h > 10$  m. Les pompes n'étant pas idéales, cette hauteur se réduit pratiquement à 7 ou 8 mètres<sup>100</sup>.



- **Barrage hydraulique et navigation** (annexe A4)

- **Presses et vérins hydrauliques**

Comme la différence de pression imposée en un point d'un liquide se transmet dans tout le liquide, il suffit d'exercer sur le piston A de section  $s$  une force  $f$  faible pour recueillir une force  $F$  beaucoup plus importante sur le piston B de section  $S$  (levier hydraulique) :



$$P_A = P_B \quad \text{soit} \quad \frac{f}{s} = \frac{F}{S} \quad \text{d'où} \quad \boxed{F = f \frac{S}{s}}$$

### f) Poussée d'Archimède<sup>101</sup>

Pour tout volume  $V$  d'un fluide, la répartition non uniforme de la pression génère l'apparition d'une force de poussée dirigée vers le haut qui compense, à l'équilibre, le poids de ce volume de fluide.

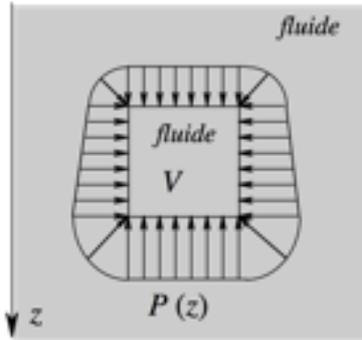
Un corps solide plongé dans ce fluide prend la place d'un même volume de fluide et profite de cette force de poussée. La poussée d'Archimède représente la

<sup>98</sup> Le **choix du mercure** s'impose à cause de sa masse volumique élevée ( $\rho_{\text{Hg}} = 13,6 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ) : un baromètre à eau nécessiterait une hauteur de colonne d'environ 10 m pour mesurer une pression atmosphérique de 1013 hPa.

<sup>99</sup> Exemple : 12-8 correspond à deux valeurs de pression exprimées en hauteur de mercure  $h_{\text{max}} = 12 \text{ cm}$  et  $h_{\text{min}} = 8 \text{ cm}$ .

<sup>100</sup> Pour des hauteurs supérieures, il faut utiliser une **pompe refoulante**, immergée ou flottante.

<sup>101</sup> **Archimède**, physicien et ingénieur grec de Syracuse (Sicile). Il découvrit son « principe » vers 250 av. J.-C.



résultante des forces de pression qui s'exerce sur tout corps immergé dans un fluide (liquide ou gaz).

- **Énoncé du « principe d'Archimède »**

Tout corps plongé dans un fluide (liquide ou gaz) reçoit de celui-ci une **force** (poussée) **de bas en haut** égale au poids du « fluide déplacé<sup>102</sup> » :

$$F_A = \rho g V$$

Cette loi est valide uniquement à l'**équilibre** (fluide au repos) ou au quasi équilibre<sup>103</sup>. Pour un solide homogène, immergé dans un seul fluide, le centre de poussée est confondu avec le centre d'inertie du solide.

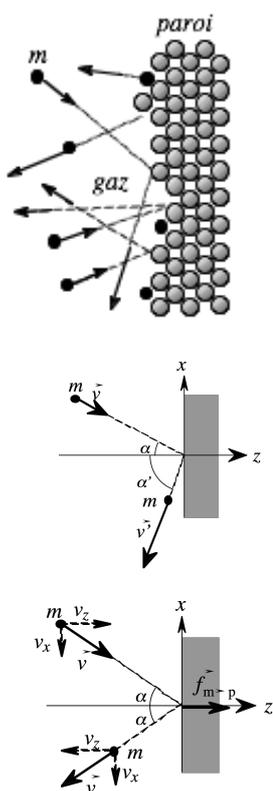
<sup>102</sup> **Fluide fictif** : pas obligatoirement en rapport avec le volume effectivement mis en mouvement.

<sup>103</sup> Ce n'est pas la poussée d'Archimède qui permet aux **avions** de voler !

## II. SYSTÈMES GAZEUX

### II.1. Notion de gaz parfait

#### a) Approche microscopique



La pression exercée par un gaz résulte essentiellement des **chocs des molécules sur les parois** du récipient qui le contient. Lors du choc, il n'existe *a priori* **aucune corrélation** entre la vitesse d'impact  $v$  et la vitesse de restitution  $v'$  de la molécule de gaz.

En adoptant un raisonnement statistique<sup>1</sup>, on montre, qu'à l'équilibre thermique, le flux des molécules incidentes et le flux des molécules réfléchies sont identiques<sup>2</sup>. Autrement dit, à une molécule incidente de vitesse  $v$  et d'angle  $\alpha$ , on peut toujours lui faire correspondre une molécule réfléchie (différente) de même vitesse et de même angle de restitution (isotropie) :

$$v' = v \quad \text{et} \quad \alpha' = \alpha$$

Ce modèle permet d'évaluer l'effet moyen du choc des molécules considérées comme des sphères dures en utilisant une **description mécanique classique** avec **rebonds élastiques**<sup>3</sup> :

$$v'_z = -v_z \quad \text{et} \quad v'_x = v_x \quad \text{et} \quad v'_y = v_y$$

<sup>1</sup> Dans les conditions usuelles (1 bar, 20 °C), une surface de **1 mm<sup>2</sup>** subit environ **10<sup>22</sup> impacts par seconde**.

<sup>2</sup> La prévision de l'évolution individuelle de chaque molécule est impossible par l'application des lois de la mécanique : l'étude mathématique des équations différentielles de la mécanique montre que les solutions sont de nature **chaotique** (grande sensibilité aux conditions initiales). On peut faire une analogie macroscopique avec des boules de billard : des trajectoires initialement très voisines divergent fortement après un petit nombre de rebonds.

<sup>3</sup> Dans ces conditions, seule compte la composante  $v_z$  de la vitesse perpendiculaire à la paroi parmi toutes les autres composantes possibles de la vitesse de la molécule (les autres composantes se compensent : aucune force n'a tendance à faire glisser  $S$  dans son plan.). Ce problème a été modélisé dès 1738 par Daniel **Bernoulli**, mathématicien et physicien suisse (1700-1782), ce qui lui a permis d'identifier pour la première fois **température et mouvement** bien avant les preuves de l'existence même des molécules au début du XX<sup>e</sup> siècle.

La résolution de ce problème fait appel à la **conservation de la quantité de mouvement** des molécules lors des chocs.

## b) Définition d'un gaz parfait



Un gaz « parfait » est constitué de **molécules** assimilées à des **masses ponctuelles**<sup>4</sup>, **sans interactions** entre les elles<sup>5</sup>.

## c) Pression cinétique

A cette définition du gaz parfait, s'ajoutent les hypothèses de calcul suivantes :

- système au **repos**, à l'**équilibre** thermodynamique<sup>6</sup>,
- **homogénéité** de la distribution des molécules<sup>7</sup>,
- **isotropie** de la distribution des vitesses<sup>8</sup>.

Dans ces conditions, on montre (**annexe A5**) que la pression cinétique  $P$  exercée par l'ensemble des chocs des molécules d'un gaz parfait de masse molaire  $M$  sur les parois d'un récipient de volume  $V$  est directement proportionnelle à la vitesse quadratique moyenne des molécules  $u^2$  :

$$P = \frac{n M}{3V} u^2$$

Cette pression est directement liée à l'énergie cinétique des molécules du gaz, donc à la température cinétique<sup>9</sup> :

$$P = \frac{n M}{3V} u^2 = \frac{2 n}{3V} \left( \frac{1}{2} M u^2 \right) = \frac{2 n}{3V} \left( \frac{3}{2} R T \right)$$

On obtient la pression cinétique telle que :

$$P = \frac{n R T}{V}$$

## d) Conséquences

Lors d'une **compression lente** (isotherme) d'un gaz par un piston, la fréquence des impacts des molécules s'accroît dans un volume plus restreint et la pres-

---

<sup>4</sup> Dimension des molécules, petite devant les distances intermoléculaires.

<sup>5</sup> On néglige les forces d'attraction intermoléculaire en raison de la faible densité moléculaire des gaz. On néglige également les forces de gravité : les déplacements des molécules de gaz sont alors rectilignes (leurs trajectoires ne sont pas courbées par leurs poids dans un champ de pesanteur). Ces molécules sont donc animées d'un mouvement de translation uniforme, sauf dans un choc sur les parois.

<sup>6</sup> À l'échelle macroscopique, le gaz et la paroi sont à la même température.

<sup>7</sup> Même densité moléculaire en tout point du récipient (pas de concentration de molécules). Dans les conditions usuelles (1 bar, 20 °C) cette densité moléculaire correspond à environ **5·10<sup>21</sup> molécules par litre**.

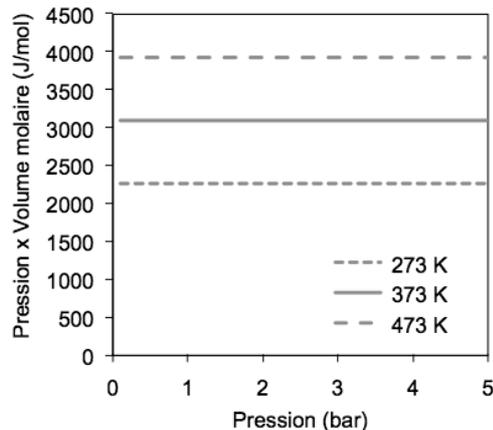
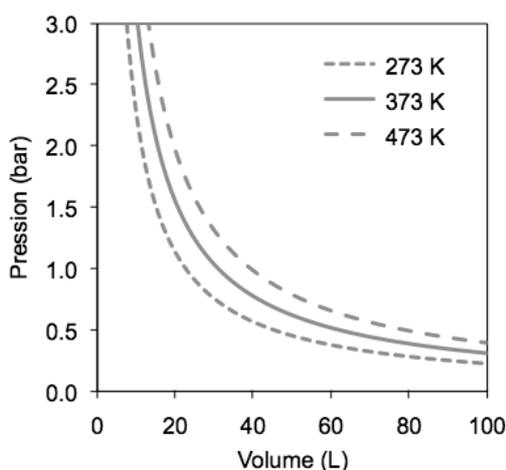
<sup>8</sup> Distribution statistique : toutes les directions sont équivalentes (gaz au repos) et les vitesses sont réparties au hasard.

<sup>9</sup> Voir partie I.3, page 13 du présent cours.

sion augmente<sup>10</sup>. Si au contraire, la compression est effectuée *rapidement*, la vitesse moyenne des molécules augmente elle aussi (la vitesse du piston accélère les molécules venant le frapper<sup>11</sup>) et la température du gaz s'élève avec la pression.

## II.2. Étude des gaz aux faibles pressions

### a) Modèle des gaz parfaits



L'étude des isothermes des gaz réels aux faibles pressions, a montré que le produit de la pression  $P$  par le volume molaire  $V_m$  obéissait à une équation du type<sup>12</sup> :

$$P V_m = AP + B$$

À chaque gaz réel, on va associer un **gaz parfait** de même masse molaire  $M$ , tel que :

$$P V_m (\text{GP}) = \lim_{P \rightarrow 0} P V_m (\text{GR})$$

Dans un diagramme d'Amagat  $P V_m (P)$ , les isothermes sont alors des droites horizontales, indépendantes de la pression et l'ordonnée à l'origine  $B$  est directement proportionnelle à la température absolue<sup>13</sup>  $T$  :

$$P V_m = B \quad \text{où} \quad B = a T$$

Par identification avec l'expression de la pression cinétique, la valeur du coefficient  $a$  n'est autre que celle de la constante des gaz parfaits<sup>14</sup>  $R$ .

L'équation d'état des gaz parfaits s'écrit donc :

$$P V_m = R T \quad \text{soit} \quad \boxed{P V = n R T}$$

$$\text{avec} \quad R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$P$  est la pression du gaz,  $V$  son volume,  $n$  sa quantité de matière et  $T$  sa température absolue (donc exprimée **impérativement** en kelvins).

Cette expression peut aussi s'écrire en fonction de la masse totale  $m$  de gaz :

$$P V = \frac{m}{M} R T$$



<sup>10</sup> Une **détente** s'accompagne des effets inverses.

<sup>11</sup> De même qu'une **balle de tennis** est accélérée par l'impact vigoureux de la raquette.

<sup>12</sup> Chapitre I.3 page 11.

<sup>13</sup> Chapitre I.3 page 11.

<sup>14</sup> Plus précisément  $R = (8,314\,510 \pm 0,000\,070) \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ . En effet, à  $T = 273,16 \text{ K}$  (point triple de l'eau), la valeur du produit  $P V_m$  de la vapeur d'eau extrapolée à pression nulle est de  $2271,2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ , ce qui permet d'en déduire  $R$ .

- **Limite du modèle**

Ce modèle, limité aux gaz aux faibles pressions ( $P$  inférieure à 4 ou 5 bars), occupe cependant une place centrale en thermodynamique par sa simplicité et son intérêt pratique.

Ainsi, tous les gaz à la pression atmosphérique (c'est-à-dire proche de 1 bar) sont considérés comme des gaz parfaits avec une très bonne approximation.

**b) Transformations d'un gaz parfait en vase clos**

- **Notion de transformation**

L'équilibre d'un système est imposé par l'action d'une **contrainte extérieure** sur les limites du système (parois rigides, fixes ou isolantes...). Toute modification de cette contrainte extérieure (application d'une force, chauffage, introduction d'un réactif chimique) entraîne une transformation du système qui va le conduire vers un **nouvel état d'équilibre** défini par de nouvelles valeurs d'une ou plusieurs variables d'état<sup>15</sup>.

- **Système fermé** (système en vase clos)

Un système dit fermé ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur (vase clos<sup>16</sup>) : la **masse** de ce système est donc **constante** quels que soient les changements pouvant intervenir au cours du temps<sup>17</sup>.

- **Transformation quelconque** entre deux états d'équilibre et en vase clos :

$$\text{État initial : } P_1 V_1 = n R T_1$$

$$\text{État final : } P_2 V_2 = n R T_2$$

On obtient (rapport terme à terme) :

$$\boxed{\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}} = n R$$

Cette relation s'appuie sur la conservation de la masse de gaz : elle permet de calculer une grandeur quelconque connaissant les cinq autres.

---

<sup>15</sup> Toute transformation est ainsi définie entre deux états d'équilibre du système : **l'état d'équilibre initial et l'état d'équilibre final**.

<sup>16</sup> Par opposition, un **système ouvert** échange de la matière avec le milieu extérieur (écoulements de fluide...).

<sup>17</sup> Ce **principe de conservation de la masse** peut s'exprimer par deux grandeurs équivalentes : la masse  $m$  (kg) et la quantité de matière  $n$  (mol). Elles sont liées par la relation :  $m = M n$  où  $M$  est la masse molaire du corps ( $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$  ou  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). La masse est une grandeur conservative, mais pas la quantité de matière dès qu'il y a une réaction chimique.

c) Transformations particulières • Gaz parfait en vase clos

Transformation <b>isotherme</b> $T_0 = c^{te}$ soit $P = P(V)$	Transformation <b>isobare</b> $P_0 = c^{te}$ soit $V = V(T)$	Transformation <b>isochore</b> $V_0 = c^{te}$ soit $P = P(T)$
<p><i>Détente ou compression d'un gaz parfait</i></p> <p><math>P_1 V_1 = n R T_0</math>  <math>P_2 V_2 = n R T_0</math>  <math>P_1 V_1 = P_2 V_2</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> <math display="block">P_2 = P_1 \left( \frac{V_1}{V_2} \right)</math> </div> <p><i>Loi de Boyle-Mariotte</i><sup>18</sup></p>	<p><i>Chauffage ou refroidissement d'un gaz parfait</i></p> <p><math>P_0 V_1 = n R T_1</math>  <math>P_0 V_2 = n R T_2</math>  <math>\frac{V_1}{V_2} = \frac{T_1}{T_2}</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> <math display="block">V_2 = V_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)</math> </div> <p><i>Loi de Gay-Lussac</i><sup>19</sup></p>	<p><i>Chauffage ou refroidissement d'un gaz parfait</i></p> <p><math>P_1 V_0 = n R T_1</math>  <math>P_2 V_0 = n R T_2</math>  <math>\frac{P_1}{P_2} = \frac{T_1}{T_2}</math></p> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; width: fit-content; margin: 10px auto;"> <math display="block">P_2 = P_1 \left( \frac{T_2}{T_1} \right)</math> </div> <p><i>Loi de Charles</i><sup>20</sup></p>

• **Masse volumique** d'un gaz parfait<sup>21</sup>

$$PV = \frac{m}{M}RT \quad \text{d'où} \quad \rho = \frac{m}{V} = \frac{P M}{R T}$$

$$\rho_0 = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 28,96 \cdot 10^{-3}}{8,314 \times 273,15} = 1,29 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \text{ (g} \cdot \text{L}^{-1}\text{)}$$

Autres conditions de pression et de température :

$$\rho = \rho_0 \frac{P}{P_0} \frac{T_0}{T}$$

d) **Mélange de gaz parfaits**

• **Mélange « idéal »**

Un récipient contient deux gaz parfaits (quantités de matière respectivement  $n_1$  et  $n_2$ ) à la température  $T$  et à la pression  $P$ . Lorsque le mélange de gaz parfaits se

<sup>18</sup> Robert **Boyle**, physicien et chimiste irlandais (1627-1691), Edmé **Mariotte**, abbé et physicien français (1620-1684).

<sup>19</sup> Joseph **Gay-Lussac**, physicien et chimiste français (1778-1850).

<sup>20</sup> Jacques-Alexandre **Charles**, physicien français (1746-1823).

<sup>21</sup> La masse molaire de l'air à 0 °C sous 1013 hPa est égale à  $M = 28,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

comporte comme un gaz parfait, on parle de mélange idéal. L'équation d'état du mélange est alors :

$$P V = n R T \quad \text{avec} \quad n = n_1 + n_2$$

- **Pression partielle** d'un gaz d'un mélange

Il s'agit de la pression que ce gaz exercerait s'il occupait **SEUL le volume total disponible**<sup>22</sup>, soit :

$$p_1 V = n_1 R T \quad \text{et} \quad p_2 V = n_2 R T$$

$$\text{d'où} \quad (p_1 + p_2) V = (n_1 + n_2) R T$$

Par identification avec l'équation d'état du mélange, on montre que (loi de Dalton<sup>23</sup>) :

$$P = p_1 + p_2$$

Ainsi, la pression d'un mélange de gaz parfaits est la somme des pressions partielles de chaque gaz.

- **Fraction molaire** d'un gaz d'un mélange

Les équations d'état relatives à chaque gaz conduisent à :

$$p_1 V = n_1 R T \quad p_2 V = n_2 R T \quad P V = n R T$$

$$\text{d'où} \quad p_1 = \frac{n_1}{n} P \quad \text{et} \quad p_2 = \frac{n_2}{n} P$$

Les rapports  $n_1/n$  et  $n_2/n$  désignent les fractions molaires de chaque constituant du mélange.

Une **fraction molaire** représente la **proportion volumique** d'un gaz du mélange (souvent exprimée en %). Considérons  $V_1$  et  $V_2$  les volumes qu'occuperait chaque gaz à la pression  $P$  et à la température  $T$  :

$$P V_1 = n_1 R T \quad \text{et} \quad P V_2 = n_2 R T \quad \text{avec} \quad P V = n R T$$

$$\text{d'où} \quad \frac{V_1}{V} = \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad \frac{V_2}{V} = \frac{n_2}{n} \quad \text{soit} \quad V = V_1 + V_2$$

- **Fraction massique** d'un gaz d'un mélange

La **proportion massique** d'un gaz du mélange est reliée à la fraction molaire par les relations :

$$\frac{m_1}{m} = \frac{M_1}{M} \frac{n_1}{n} \quad \text{et} \quad \frac{m_2}{m} = \frac{M_2}{M} \frac{n_2}{n}$$

<sup>22</sup> Chaque gaz (parfait) subit une détente comme si le récipient contenant l'autre gaz (parfait) était vide. **Les deux gaz (parfaits) n'ont aucune influence l'un envers l'autre.**

<sup>23</sup> John Dalton, physicien et chimiste anglais (1766-1844). Il a également étudié les anomalies de perception des couleurs (appelées depuis « daltonisme »).

- **Généralisation**

$$P = \frac{RT}{V} \sum_{i=1}^k n_i$$

$$P = \sum_{i=1}^k p_i$$

$$p_i = \frac{n_i}{n} P$$

### III.3. Étude des gaz aux fortes pressions

---

#### a) Non « idéalité » des gaz réels

Les isothermes expérimentales des gaz réels tracées dans le diagramme  $P(V)$  pour un large domaine de pression, ne ressemblent plus à des hyperboles<sup>24</sup>. L'équation d'état des gaz parfaits ne traduit donc plus le comportement des gaz aux pressions élevées.

Aux **fortes pressions**, les molécules du gaz sont plus proches les unes des autres. Ceci entraîne deux conséquences importantes :

- le volume des molécules du gaz ne peut plus être considéré comme ponctuel<sup>25</sup>,
- les phénomènes d'interaction moléculaires ne sont plus négligeables.

- **Modèle correctif<sup>26</sup> de van der Waals<sup>27</sup> (1873)**

Ce modèle, un des plus utilisés, introduit deux termes correctifs à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$\left( P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - n b) = n R T$$

Gaz	$a$ (Pa·m <sup>6</sup> ·mol <sup>-2</sup> )	$b$ (m <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )
He	0,00345	2,37·10 <sup>-5</sup>
Ar	0,135	3,22·10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub>	0,0248	2,66·10 <sup>-5</sup>
O <sub>2</sub>	0,138	3,18·10 <sup>-5</sup>
N <sub>2</sub>	0,137	3,91·10 <sup>-5</sup>
CO <sub>2</sub>	0,366	4,29·10 <sup>-5</sup>
H <sub>2</sub> O	0,554	3,05·10 <sup>-5</sup>
GP	0	0

— Le premier terme correctif, nommé « pression in-

<sup>24</sup> L'écart de comportement avec les gaz parfaits augmente avec la pression.

<sup>25</sup> Le volume de l'enceinte ne représente plus le volume disponible au déplacement des molécules : le volume propre des molécules réduit cet espace.

<sup>26</sup> On compte **plus de 50 équations d'état de gaz réels** : toutes tendent vers l'équation d'état des gaz parfaits lorsque la pression tend vers zéro.

<sup>27</sup> Johannes **Van der Waals**, physicien hollandais (1837-1923), prix Nobel de physique 1910.

- terne », tient compte des interactions moléculaires qui tendent à diminuer la pression sur les parois.
- Le second terme, nommé « covolume », tient compte du volume propre des molécules du gaz.

Ce modèle traduit bien le comportement des gaz sous **pression moyenne**<sup>28</sup> (entre 1 et 40 bars).

## b) Coefficients thermoélastiques

En maintenant constante l'une des trois variables d'état de la fonction  $f(P, V, T) = 0$ , on obtient **trois lois de comportement** qui peuvent se mettre sous la forme :

$$V = V_0 (1 + \alpha \theta) \quad \text{pour } P = \text{constante}$$

$$P = P_0 (1 + \beta \theta) \quad \text{pour } V = \text{constante}$$

$$V = V_0 (1 + \chi_T \theta) \quad \text{pour } \theta = \text{constante}$$

Les termes  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\chi_T$  sont trois **coefficients thermoélastiques** que l'on peut établir par des mesures expérimentales précises (**annexe A6**). Les valeurs  $P_0$  et  $V_0$  représentent la pression et la température dans les conditions « normales » (101 325 Pa et 0 °C) et la température  $\theta$  s'exprime alors en degrés Celsius.

---

<sup>28</sup> Ce modèle est basé sur une **représentation moléculaire de sphères dures** qui ne rend pas parfaitement compte du comportement des gaz aux pressions plus élevées.

---

## III. ÉNERGIE ET TRANSFERTS D'ÉNERGIE

---

### III.1. État énergétique d'un système

---

#### a) Énergie totale contenue dans un système

Tout système possède une certaine quantité d'énergie<sup>1</sup> qui peut se présenter sous différentes formes. Ainsi, l'**énergie** totale **stockée** dans un système est la somme de deux types d'énergie<sup>2</sup> (énergie mécanique  $E_m$  et énergie interne  $U$ ) :

$$E = E_m + U$$

Chaque type d'énergie est lié à une grandeur caractéristique particulière ; la quantité d'énergie associée peut être calculée par une formule spécifique.

#### b) Énergie mécanique

L'énergie mécanique  $E_m$  d'un système est associée à son **état macroscopique**. C'est également la somme de deux types d'énergie, dites *cinétique*  $E_c$  et *potentielle*  $E_p$  :

$$E_m = E_c(v) + E_p(z)$$

Énergie cinétique $E_c$	Énergie potentielle $E_p$
énergie relative à la <b>vitesse</b> du système (déplacement d'ensemble)	relative à la <b>position</b> du système ( <i>dans un champ de pesanteur</i> ) <sup>3</sup>

---

<sup>1</sup> La notion d'énergie est un **concept**, une **idée abstraite** : il n'en existe aucune représentation, aucune connaissance, mais elle **permet de faire des calculs** (prévisions) et des raisonnements.

<sup>2</sup> L'énergie est une grandeur extensive.

<sup>3</sup> Autres formes d'**énergies potentielles** (macroscopiques) : .... la suite en bas de page suivante.

— **énergie élastique** (liée à la déformation réversible de l'objet) : ressort comprimé ou allongé, arc tendu, compression ou détente d'un gaz...

— **énergie de masse** (relatif à l'existence de l'objet) : domaine de la relativité restreinte.

$$E_c = \frac{1}{2} m v^2$$

$$E_p = m g z$$

### c) Énergie interne

L'énergie interne  $U$  d'un système est une grandeur macroscopique associée à l'**organisation microscopique interne** des molécules qui le compose<sup>4</sup>. L'énergie interne d'un système est également la somme de deux énergies, dites *énergie cinétique interne* (énergie relative au mouvement désordonné des molécules) et *énergie potentielle d'interaction* (énergie relative à la nature des liaisons intermoléculaires du corps<sup>5</sup>) :

$$U = U_c(T) + U_p(V)$$

L'énergie interne d'un corps dépend ainsi à la fois de sa **température** (agitation thermique) mais également de son **volume** (ou de sa forme)<sup>6</sup> :

$$U = U(T, V)$$

### d) Conservation de l'énergie

La conservation de l'énergie est un **principe mathématique** qui gouverne **tous les phénomènes naturels connus à ce jour**. Il n'a encore jamais été démenti par l'expérience<sup>7</sup> :

*Quelles que soient les transformations subies<sup>8</sup> :*  
**L'ÉNERGIE D'UN SYSTÈME ISOLÉ**  
**RESTE CONSTANTE<sup>9</sup>.**

- **Système isolé**

Un **système** est dit **isolé** s'il ne peut échanger **ni matière** (système fermé), **ni énergie** avec le milieu exté-

<sup>4</sup> L'énergie interne mesure le « **degré d'excitation microscopique** » d'un corps. Cette énergie correspond aux divers mouvements de translation et de rotation des molécules, aux mouvements vibratoires des atomes au sein des molécules ou aux nœuds du réseau cristallin des solides, ainsi qu'aux mouvements des électrons autour du noyau.

<sup>5</sup> Trois types d'**énergies potentielles d'interaction** :

— **énergie chimique** (relative à la nature des liaisons interatomiques) : elle correspond à l'interaction électromagnétique agissant entre molécules, entre atomes au sein des molécules et entre noyaux et électrons.

— **énergie liée à l'état physique du corps** (relative aux modifications de structure, aux transitions de phase et aux changements d'état des corps : solide, liquide, gaz),

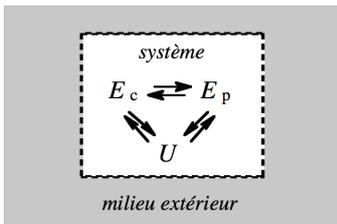
— **énergie nucléaire** (relative à la cohésion des noyaux atomiques).

<sup>6</sup> En raison de la dépendance de la température et du volume avec la pression à travers l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , l'énergie interne pourra être exprimée indifféremment comme  $U(T, V)$  ou  $U(P, V)$  ou  $U(P, T)$ .

<sup>7</sup> Un **principe** ne se démontre pas : il s'agit d'un axiome (postulat) vérifié par l'exactitude de l'ensemble de ses conséquences. Ce principe représente l'un des **fondements de la physique** (aucune exception connue depuis sa conceptualisation il y a plus de 150 ans), exacte pour autant que l'on sache.

<sup>8</sup> Équilibrées ou non, réversibles ou non...

<sup>9</sup> L'**énergie** (comme la **masse**, la **quantité de mouvement** et la **charge électrique**) est une **grandeur conservative**. On peut faire une analogie avec le **jeu d'échecs** : un fou initialement sur une case blanche se retrouve toujours sur une case blanche après de multiples mouvements (aux détails inconnus)...



rieur<sup>10</sup>. L'énergie d'un système isolé étant constante, toute variation quelconque de l'ensemble ou d'une partie du système entraîne une **conversion** totale ou partielle d'une forme d'énergie en une autre forme d'énergie.

### III.2. Transfert d'énergie avec le milieu extérieur

#### a) Transferts d'énergie lors de la transformation d'un système

L'énergie d'un système ne peut varier que s'il échange (transfert) de l'énergie avec le **milieu extérieur**. Ces échanges d'énergie ne peuvent s'effectuer que selon deux modalités : **travail** et **chaleur**.

- **Transfert d'énergie** sous forme de **travail**

Il s'agit d'un transfert d'énergie résultant du déplacement **macroscopique** (*transfert ordonné*) du point d'application d'une force **extérieure** (travail mécanique)

$$W = \int_{l_1}^{l_2} F(l) dl \quad \text{ou} \quad W = \int_{t_1}^{t_2} C(t) \omega(t) dt$$

ou du parcours d'un courant électrique (travail électrique)

$$W = \int_{t_1}^{t_2} U(t) I(t) dt = \int_{t_1}^{t_2} R(t) I^2(t) dt$$

- **Transfert d'énergie** sous forme de **chaleur**

La chaleur<sup>11</sup> est un transfert d'énergie<sup>12</sup> ayant pour conséquence de modifier l'agitation **microscopique** (*transfert désordonnée*) des molécules du système autrement dit son énergie **interne**.

Les mécanismes microscopiques réalisant ces échanges de chaleur sont classés en trois catégories : **conduction**<sup>13</sup>, **convection**<sup>14</sup> et **rayonnement**<sup>15</sup>.

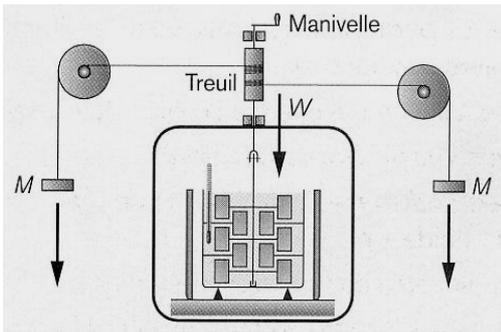
<sup>10</sup> Il ne peut s'agir que d'une approximation, souvent très satisfaisante au demeurant. Ne pas confondre **système isolé** avec **système fermé** qui est un système qui ne peut pas échanger de matière avec le milieu extérieur (vase clos) mais qui peut échanger de l'énergie avec ce milieu extérieur.

<sup>11</sup> Au Moyen Age, la **chaleur** était liée au feu et confondue avec la température. Le chaud et le froid étaient considérés comme une *propriété* propre à chaque objet (au même titre que sa couleur) : plus un corps est chaud, plus il est censé contenir une grandeur appelée « chaleur ». Cette conception permet d'interpréter certaines expériences (mélange de fluides à différentes températures) mais n'explique pas par exemple, pourquoi un gaz que l'on comprime voit sa température augmenter. Plus tard, la théorie du « **fluide calorique** » considérait la chaleur comme une substance matérielle (constituée de corpuscules sans masse) qui se répandrait à travers la matière (Lavoisier, 1743-1794). On considère actuellement la chaleur comme un mode particulier de transmission d'énergie (entité immatérielle).

<sup>12</sup> L'effet produit dans le corps *chauffé* est le même quel que soit le mode de *chauffage* utilisé.

<sup>13</sup> **Conduction** : propagation de chaleur par contact sans transport de matière. Ce mode d'échange de chaleur est prépondérant dans les **solides** (dont les extrémités sont à des températures différentes).

L'apport de chaleur à un système a pour résultat soit d'en faire varier la température<sup>16</sup> soit d'en changer l'état physique (changement d'état)<sup>17</sup>.



- **Équivalence travail – chaleur** (Joule 1850)

L'expérience consiste à mesurer l'échauffement d'une masse d'eau par rotation de palettes immergées au moyen de la chute d'un corps<sup>18</sup>. Il s'agit d'une conversion de travail (dépense d'énergie potentielle de gravité) en chaleur<sup>19</sup> (gain d'énergie interne).

## b) Algébrisation des transferts d'énergie

- **Convention de signe**<sup>20</sup>

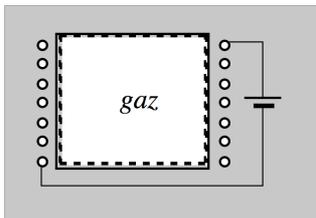
Toute **énergie reçue** (absorbée, récupérée, gagnée) **par le système** est comptée **positivement**.

De même, toute **énergie cédée** (libérée, évacuée, perdue) **par le système** est comptée **négativement**.

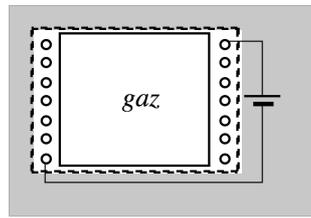


## c) Choix du système

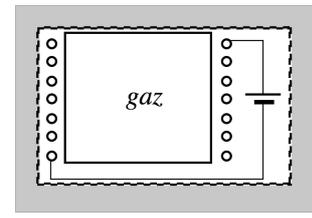
Le choix du système définit la nature des échanges énergétiques.



*Le système reçoit de la chaleur*



*Le système reçoit du travail*



*Le système est isolé*

<sup>14</sup> **Convection** : propagation de chaleur par circulation de matière (courants de convection). Ce mode d'échange de chaleur résulte de la variation de masse volumique dans un fluide à température non uniforme.

<sup>15</sup> **Rayonnement** : transfert d'énergie par ondes (radiations) électromagnétiques (radiateur infrarouge, fours à micro-ondes, chauffage solaire...) n'ayant pas besoin de support matériel (propagation possible dans le **vide** contrairement à la conduction et à la convection). L'énergie transportée se transforme en chaleur en frappant un obstacle (solide ou fluide). De même, dans la nature, tout corps chauffé émet un rayonnement dont l'intensité dépend de la température. Ce rayonnement traduit la transformation spontanée d'une partie de l'énergie interne du corps en **photons**. Lorsqu'un corps est en équilibre thermique avec son environnement, il absorbe autant de photons qu'il en émet. Si la température entre le corps et le milieu extérieur est différente, le corps se réchauffe ou se refroidit par rayonnement. Ce type d'échange, très efficace aux hautes températures, se superpose aux échanges thermiques par conduction et convection.

<sup>16</sup> Une différence de température se traduit par l'existence d'un flux (transfert) de chaleur des hautes températures vers les basses températures. De même, dans l'atmosphère, un déséquilibre des pressions engendre des vents (flux de masse) allant des régions de hautes pressions (anticyclones) vers les régions de basses pressions (dépressions).

<sup>17</sup> À ces deux effets principaux, on peut ajouter des effets dus à des conditions particulières. Ainsi, l'apport de chaleur à un gaz dont la température est maintenue constante se traduit par une modification de sa pression et de son volume.

<sup>18</sup> Expérience exceptionnelle à l'époque, nécessitant la mise au point d'un thermomètre dont la résolution (selon l'auteur) était de 0,005 °F (0,003 °C), les variations de température mesurées étant de 0,5 °F (0,3 °C).

<sup>19</sup> La **calorie**, longtemps utilisée comme unité spécifique de chaleur (et déconseillée par le Comité International des Poids et Mesures depuis 1969), a été définie comme la quantité de chaleur nécessaire pour élever la température de 1 g d'eau de 14,5 à 15,5 °C : 1 cal<sub>15</sub> = 4,185 5 J. Cette valeur dépend de la température, ainsi à 20 °C : 1 cal<sub>20</sub> = 4,181 9 J.

<sup>20</sup> Cette algébrisation des transferts est également connue sous le nom de « **règle du banquier** ».

### III.3. Distinction entre « énergie » et « transfert d'énergie »

---

#### a) L'énergie est une fonction d'état

Un système à l'équilibre possède une certaine quantité d'énergie. Lors d'une transformation, la variation d'énergie du système **ne dépend que de son état initial et de son état final** et pas de la façon dont s'est déroulée la transformation<sup>21</sup>. Entre deux instants  $t_1$  et  $t_2$ , on a :

$$\Delta E = E_2 \text{ (finale)} - E_1 \text{ (initiale)}$$

En *mathématique*, la variation infinitésimale d'une telle fonction d'état est une **différentielle totale** que l'on note<sup>22</sup>  $dE$ . En particulier, lors d'une **transformation élémentaire**, on notera la différentielle de l'énergie totale  $dE$  et son intégration donnera une variation d'énergie notée  $\Delta E$  :

$$\Delta E = \frac{1}{2} m (v_2^2 - v_1^2) + m g (z_2 - z_1) + (U_2 - U_1)$$

- **Système au repos**

En l'absence de mouvement, vitesse et position du système restent inchangées et l'énergie mécanique ne varie pas. La variation d'énergie du système se réduit à la seule variation de son énergie interne :

$$\Delta E_c = \Delta E_p = 0 \quad \text{d'où} \quad \Delta E = U_2 - U_1$$

#### b) Travail et chaleur *ne sont pas* des fonctions d'état

— Travail et chaleur<sup>23</sup> ont la *dimension* d'une énergie et s'expriment en joules (J). Cependant ils ne représentent pas des formes d'énergie stockées dans le système : **un système ne contient ni travail, ni chaleur** mais de la chaleur et/ou du travail apparaissent *éventuellement* à la *frontière* du système lors d'une transformation.

— Travail et chaleur caractérisent des transferts d'énergie et non des états : **tant que le système n'évolue pas, travail et chaleur n'existent pas.**

— Travail et chaleur dépendent de l'état initial et de l'état final, mais ils dépendent *en plus* de la manière



---

<sup>21</sup> Il suffira de connaître ses états extrêmes : le détail de la transformation n'interviendra pas.

<sup>22</sup> Cette différentielle totale s'écrit avec un **d droit** (prononcer dé  $E$ ).

<sup>23</sup> La différence entre travail et chaleur est expliquée par la **mécanique statistique** qui introduit une fonction (l'entropie) qui mesure le désordre de l'état macroscopique d'un système.

dont s'est faite la transformation, autrement dit « **du chemin suivi** ».

En *mathématique*, ces fonctions ne sont pas des différentielles totales<sup>24</sup>. Lors d'une **transformation élémentaire**, les transferts d'énergie seront notés respectivement<sup>25</sup>  $\delta W$  et  $\delta Q$  dont leur intégration permettra d'obtenir un travail  $W$  et une quantité de chaleur  $Q$  (et *non* une *variation* de travail  $\Delta W$  ou de chaleur  $\Delta Q$ ).



### c) Conséquences pratiques

Pour deux transformations successives AB puis BC, la variation d'énergie interne sur le chemin ABC est identique au chemin AC. En effet :

$$\Delta U_{ABC} = \Delta U_{AB} + \Delta U_{BC}$$

$$\text{soit } \Delta U_{ABC} = U_B - U_A + U_C - U_B = U_C - U_A$$

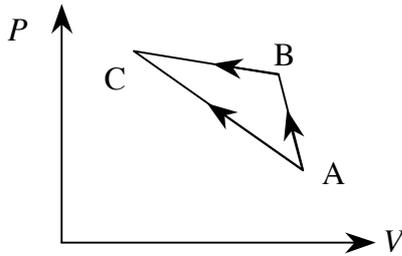
$$\text{d'où } \Delta U_{ABC} = \Delta U_{AC}$$

Pour les transferts d'énergie, on a :

$$W_{ABC} = W_{AB} + W_{BC} \quad \text{et} \quad Q_{ABC} = Q_{AB} + Q_{BC}$$

Mais les transferts d'énergie selon le chemin ABC sont différents du chemin AC :

$$W_{AC} \neq W_{AB} + W_{BC} \quad \text{et} \quad Q_{AC} \neq Q_{AB} + Q_{BC}$$



## III.4. Travaux des forces de pression

### a) Cas général

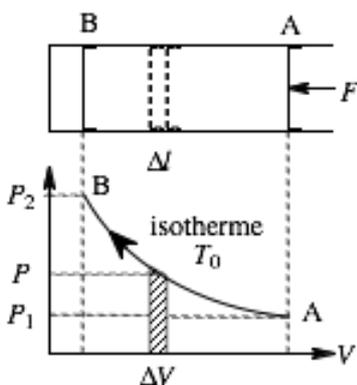
La compression d'un gaz maintenu dans un cylindre par un piston mobile de section  $S$ , sous l'action d'une force extérieure  $F_{\text{ext}}$  engendre un travail élémentaire :

$$\delta W = F_{\text{ext}} dl = P_{\text{ext}} S dl$$

Pour une transformation lente, la pression  $P$  du gaz est en équilibre avec la pression extérieure  $P_{\text{ext}}$  soit :

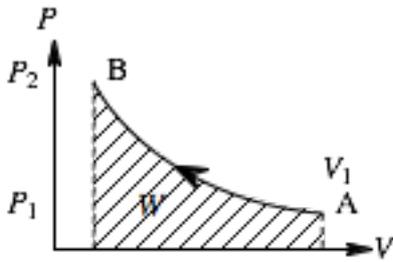
$$\delta W = P dV \quad \text{avec} \quad dV = S dl$$

Le respect de la **convention de signe** impose que lors d'une compression ( $dV < 0$ ), le gaz reçoit du travail ( $\delta W > 0$ ). Par conséquent :



<sup>24</sup> Mathématiquement parlant, il n'existe généralement pas de fonctions  $W$  et  $Q$  dont  $dW$  et  $dQ$  seraient les différentielles. On parle alors de **formes différentielles** car on peut quand même exprimer ces fonctions sous forme de dérivées partielles par rapport aux variables d'état.

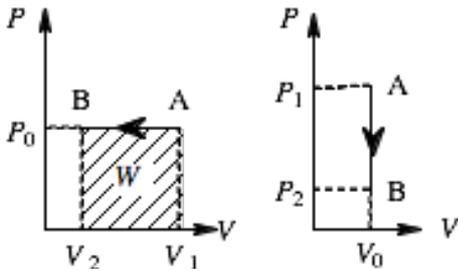
<sup>25</sup> S'écrivent avec un d grec soient  $\delta W$  (prononcer delta W) et  $\delta Q$  (delta Q).



$$\delta W = -P dV \quad \text{soit} \quad W = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

Ce travail est indépendant de la masse de gaz, il correspond à l'**aire sous la courbe** dans le diagramme pression-volume  $P(V)$ .

### b) Transformations isobares et isochores



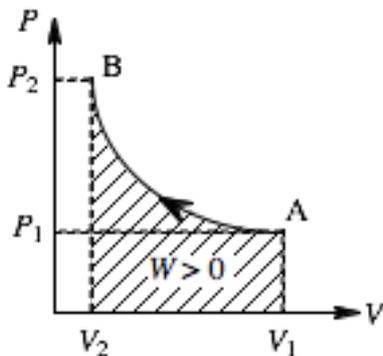
Le travail effectué à pression constante (isobare) correspond à l'aire d'un rectangle dans un diagramme  $P(V)$ , soit :

$$W = -P_0 (V_2 - V_1)$$

Lors d'une transformation à volume constant (isochore), il n'y a *pas de variation de volume* : le travail de forces de pression est donc nul<sup>26</sup> soit :

$$W = 0$$

### c) Transformations isothermes d'un gaz parfait



$$\delta W = -P dV \quad \text{soit} \quad \delta W = -n R T_0 \frac{dV}{V}$$

$$\text{car} \quad PV = n R T_0 \quad \text{d'où} \quad P = n \frac{R T_0}{V}$$

$$W = -n R T_0 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} \quad \text{soit} \quad W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$$

$$\text{— Compression : } \frac{V_1}{V_2} > 1 \text{ d'où } W > 0$$

$$\text{— Détente : } \frac{V_1}{V_2} < 1 \text{ d'où } W < 0$$

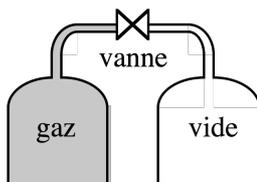
Comme la transformation est isotherme :

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{soit} \quad \frac{V_1}{V_2} = \frac{P_2}{P_1}$$

$$W = n R T_0 \ln \frac{V_1}{V_2} = n R T_0 \ln \frac{P_2}{P_1} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \dots$$

$\frac{V_1}{V_2}$  : « rapport volumétrique »

### d) Détente dans le vide



Lors d'une détente dans le vide, les forces pressantes extérieures s'appliquent sur les **parois rigides** du récipient et non sur le gaz. Ainsi, bien qu'il y ait un changement de volume du gaz, aucun travail n'est effectué par ce gaz puisque aucune résistance ne s'oppose à sa détente, d'où :

$$W = 0$$

<sup>26</sup> Lors d'une **détente dans le vide**, cette transformation s'accompagne d'une variation de volume du gaz, mais les forces pressantes extérieures s'appliquent ici sur les **parois rigides** du récipient et n'interviennent donc pas sur la détente du gaz. Ainsi, aucun travail n'est effectué puisqu'il n'y a aucune résistance intervenant à la frontière du système.

### III.5. Transferts thermiques

a) **Quantité de chaleur échangée**  
*lors d'une transformation*  
*sans changement d'état*

$$c (\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) = \frac{C_m (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})}{M (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})}$$

Pour une transformation infinitésimale, le transfert thermique  $\delta Q$  entre le système et le milieu extérieur<sup>27</sup> est proportionnel à la variation de température  $dT$  de ce système. Le coefficient de proportionnalité  $C$  est appelé **capacité thermique**<sup>28</sup> ( $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ) :

$$C = \frac{\delta Q}{dT}$$

Comme elles sont proportionnelles à la masse (ou à la quantité de matière) contenu dans le système, on préfère souvent utiliser des **capacités thermiques**<sup>29</sup> **massiques**  $c$  ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) ou des **capacités thermiques molaires**<sup>30</sup>  $C_m$  ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) :

$$C = m c \quad \text{d'où} \quad \delta Q = m c dT$$

$$C = n C_m \quad \text{d'où} \quad \delta Q = n C_m dT$$

Les capacités thermiques sont généralement constantes sur des intervalles limités de température  $\Delta T$  ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ), alors :

$$Q = m c \Delta T \quad \text{ou} \quad Q = n C_m \Delta T$$

- **Capacités thermiques des solides et des liquides**

Les capacités thermiques<sup>31</sup> des états condensés varient très peu avec le type de transformation.

<i>Solides</i> (300 K)	$c$ ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$C_m$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	<i>Liquides</i> (300 K)	$c$ ( $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$C_m$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )
C (diamant)	510	6,1	Hg (mercure)	138	27,6
Be	1630	14,7	SO <sub>3</sub>	1190	95,2
Al	896	24,2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1420	140
Ag	234	25,2	HNO <sub>3</sub>	1740	110
Au	130	25,6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> (benzène)	1740	136
Cu	385	24,5	CH <sub>4</sub> (liq)	2300	36,8
Fe	460	25,8	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH éthanol	2427	112
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	651	103,9	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2620	89

<sup>27</sup> C'est-à-dire le transfert d'énergie qui ne se fait pas sous forme de travail.

<sup>28</sup> Encore appelée « **capacité calorifique** ». Cette propriété traduit la capacité du système à stocker de l'énergie.

<sup>29</sup> Les capacités thermiques (ou capacité calorifique) sont encore sujettes à diverses désignations anciennes, non normalisées, dans des ouvrages même récents. Ainsi, les capacités thermiques massiques sont encore parfois appelées improprement « **chaleur massique** » ou « **chaleur spécifique** ». De même, les capacités thermiques molaires sont encore parfois désignées improprement « **chaleur molaire** ». Pour s'y retrouver, il faut alors se fier à l'unité employée par l'auteur et veiller à respecter l'homogénéité des formules.

<sup>30</sup> Les capacités thermiques massiques et molaires sont les grandeurs intensives correspondant à la capacité thermique.

<sup>31</sup> Les capacités thermiques sont des grandeurs extensives, comme l'énergie interne  $U$ .

D'une manière générale, on constate que :

- Solides (corps simples<sup>32</sup>) :  $C_m \approx 25 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
- Liquides (corps purs) :  $c \approx 2000 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

• Capacités thermiques des gaz

Les capacités thermiques des états dilués (gaz) dépendent du type de transformation considéré, il existe donc une **infinité de capacités thermiques**  $C_x$  envisageables. Deux d'entre elles sont particulièrement utiles : la capacité thermique à volume constant  $C_V$  et la capacité thermique à pression constante  $C_P$ .

$$C_V = m c_V = n C_{m,V} \quad \text{et} \quad C_P = m c_P = n C_{m,P}$$

Ces deux capacités thermiques dépendent de l'atomicité (nombre d'atomes) du gaz.

Gaz (300 K)		$M$ (g·mol <sup>-1</sup> )	$c_V$ (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$C_{m,V}$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$c_P$ (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$C_{m,P}$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
gaz mono-atomiques	He	4	3120	12,5	5150	20,6
	Ar	40	310	12,5	520	20,8
gaz di-atomiques	H <sub>2</sub>	2,016	10 200	20,4	14 400	28,8
	O <sub>2</sub>	32,000	640	21,1	920	29,4
	N <sub>2</sub>	28,016	740	20,8	1040	29,1
	air	28,96	720	20,9	1000	29,0
gaz poly-atomiques	CO <sub>2</sub>	44,010	640	28,5	840	37,1
	CH <sub>4</sub>	16,040	1600	≈ 26,6	2210	35,3
	NH <sub>3</sub>	17,030	1600	27,3	2060	35,1

Ainsi, les transferts thermiques lors d'une transformation élémentaire **isochore** ou **isobare** sont respectivement :

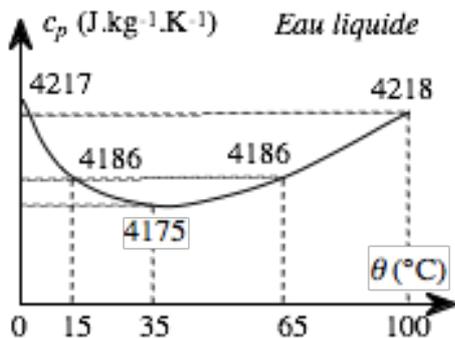
$$\delta Q_V = m c_V dT \quad \text{soit} \quad Q_V = m c_V \Delta T$$

$$\delta Q_P = m c_P dT \quad \text{soit} \quad Q_P = m c_P \Delta T$$

État physique	$c$ (J·kg <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$C_m$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )
Glace	2090	37,6
Eau liquide <sup>33</sup>	4186	75,35
Vapeur d'eau	$c_P = 1870$	$C_{m,P} = 33,6$
Vapeur d'eau	$c_V = 1390$	$C_{m,V} = 25,1$

<sup>32</sup> Cela signifie qu'il faut à peu près la même quantité de chaleur à  $N$  atomes de Fe, de Cu ou de Al pour élever leur température de 1 K (règle de **Dulong et Petit**, 1920)... sauf pour les éléments légers (Be, B et C).

<sup>33</sup> La capacité thermique massique de l'eau liquide passe par un **minimum** égal à 4175 J·kg<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> à 35 °C.



La valeur particulièrement élevée de la capacité thermique massique de l'**eau liquide** fait de ce liquide un très bon **fluide caloporteur**<sup>34</sup>.

• **Influence de la température**

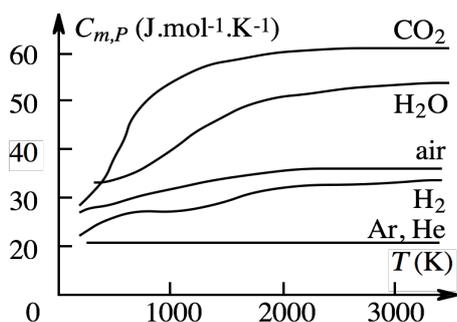
La capacité thermique massique ou molaire d'un gaz peut être représentée par une formule du type :

$$C_{m,P} \text{ (ou } c_p) = a + bT + cT^2$$

La quantité de chaleur échangée par un système au cours d'une transformation isochore ou isobare est :

$$Q_V = m \int_{T_1}^{T_2} c_V(T) dT \quad \text{et} \quad Q_P = m \int_{T_1}^{T_2} c_P(T) dT$$

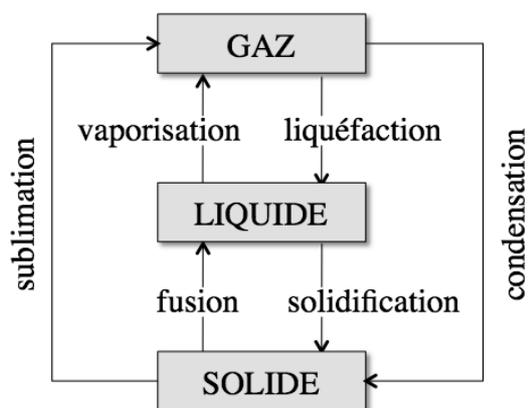
Valeurs de  $a$ ,  $b$  et  $c$  de  $C_{m,P}$  ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) dans le domaine de température de 273 K à 1500 K :



Gaz	$a$	$b$	$c$
H <sub>2</sub>	29,30	$- 8,37 \cdot 10^{-4}$	$2,09 \cdot 10^{-6}$
O <sub>2</sub>	33,90	$1,297 \cdot 10^{-2}$	$- 3,77 \cdot 10^{-6}$
N <sub>2</sub>	27,62	$4,19 \cdot 10^{-3}$	$- 4 \cdot 10^{-9}$
CO <sub>2</sub>	32,22	$2,218 \cdot 10^{-2}$	$3,35 \cdot 10^{-6}$
HO <sub>2</sub>	30,4	$3,63 \cdot 10^{-2}$	$1,18 \cdot 10^{-6}$
CH <sub>4</sub>	14,23	$7,53 \cdot 10^{-3}$	$- 1,8 \cdot 10^{-5}$
NH <sub>3</sub>	31,81	$1,548 \cdot 10^{-2}$	$5,86 \cdot 10^{-6}$

**b) Transfert thermique lors d'un changement d'état**

Une transition de phase (ou changement d'état) traduit le passage **réversible** d'un état physique à un autre à une pression et une température précises.



Aux **trois états physiques** solide, liquide et gazeux, correspondent **six changements d'état** :

- transition solide → liquide : *fusion*
- transition liquide → gaz : *vaporisation*
- transition solide → gaz : *sublimation*
- transition liquide → solide : *solidification*
- transition gaz → liquide : *liquéfaction*<sup>35</sup>
- transition gaz → solide : *condensation*

Ces phénomènes s'accompagnent par :

- une variation de la **masse volumique** du corps

<sup>34</sup> Cette propriété, jointe au fait que c'est un fluide facilement disponible et bon marché, explique sa très large utilisation dans les **machines thermiques**, les circuits de refroidissement des moteurs, le chauffage central...

<sup>35</sup> La transition **vapeur - liquide** est appelée **condensation** (au lieu de liquéfaction). Ainsi, la vapeur d'eau se condense et l'oxygène se liquéfie.

— un **transfert thermique**.

• **Enthalpie de changement d'état**

La chaleur nécessaire à un corps pur de masse  $m$  pour passer, à **pression constante**, de la phase 1 à la phase 2 ne dépend que de la température  $T$  :

$$Q_p = m L_{1 \rightarrow 2}(T)$$

La quantité  $L_{1 \rightarrow 2}$  ( $J \cdot kg^{-1}$ ) est appelée **enthalpie massique de changement d'état**<sup>36</sup>. On distingue :

- l'enthalpie massique de vaporisation :  $L_v$
- l'enthalpie massique de fusion :  $L_f$
- l'enthalpie massique de sublimation :  $L_s$

$P_{atm}$ (1013 hPa)		$M$ ( $g \cdot mol^{-1}$ )	$T_{fusion}$ ( $^{\circ}C$ )	$L_{fusion}$ ( $kJ \cdot kg^{-1}$ )	$T_{vaporisation}$ ( $^{\circ}C$ )	$L_{vaporisation}$ ( $kJ \cdot kg^{-1}$ )
<i>Solides</i> (à 20°C)	aluminium (Al)	26,98	660,4	330		
	argent (Ag)	107,9	962	103	1927	2160
	cuiivre (Cu)	63,55	1085	205	2336	4650
	fer (Fe)	55,85	1535	270	2750	6285
<i>Liquides</i> (à 20°C)	méthanol (CH <sub>3</sub> OH)	32,13	- 98	99,6	64,5	1098
	mercure (Hg)	200,6	- 38,8	12	356,6	295
	<b>eau</b> (H <sub>2</sub> O)	18,02	<b>0</b>	<b>335</b>	100	2257
	benzène (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	78,65	5,3	126	80	394
<i>Gaz</i> (à 20°C)	hydrogène (H <sub>2</sub> )	2,02	- 259,2	63	- 252,9	450
	oxygène (O <sub>2</sub> )	32,00	- 218,8	14	- 182,9	215
	azote (N <sub>2</sub> )	28,02	- 210	25	- 196	204
	gaz carbonique (CO <sub>2</sub> )	44,1	- 56,6	188	- 78,5	600

De même, on définit une **enthalpie molaire de changement d'état**  $L_{m, 1 \rightarrow 2}$  ( $J \cdot mol^{-1}$ ) comme :

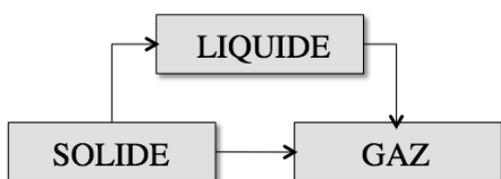
$$L_{m, 1 \rightarrow 2}(T) = M L_{1 \rightarrow 2}(T) \quad \text{d'où} \quad Q_p = n L_{m, 1 \rightarrow 2}(T)$$

• **Sens des transferts thermiques**

La fusion, la vaporisation et la sublimation d'un corps **absorbent** toujours de la chaleur<sup>37</sup> :  $L(T) > 0$

Lors des transitions inverses, les corps **dégagent** toujours de la chaleur<sup>38</sup> :  $L(T) < 0$

Ces transformations sont réversibles, on a alors :

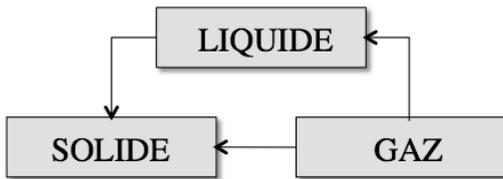


Absorption de chaleur :  $L_{1 \rightarrow 2} > 0$

<sup>36</sup> Anciennement appelée « **chaleur latente** » de changement d'état. L'adjectif « latente » indique que cette quantité serait « cachée » dans le corps avant d'être libérée lors de la transformation de phase.

<sup>37</sup> Transformations **endothermiques**.

<sup>38</sup> Transformations **exothermiques**.



Dégagement de chaleur :  $L_{2-1} < 0$

$$L \text{ (solidification, } T) = -L \text{ (fusion, } T)$$

$$L \text{ (liquéfaction, } T) = -L \text{ (vaporisation, } T)$$

$$L \text{ (condensation, } T) = -L \text{ (sublimation, } T)$$

• **Transitions particulières**

Il existe de nombreuses transitions de phase particulières (**annexe A7**). Elles ne sont pas toutes de même nature. Certaines transitions s'accompagnent d'un échange de chaleur (changements d'état dits de *première espèce* comme les transitions solide – liquide – gaz)<sup>39</sup>.

D'autres transitions résultent du passage progressif entre un état ordonné et un état désordonné à une température critique sans échange de chaleur<sup>40</sup> (changements d'état dits de *deuxième espèce*).

**c) Récapitulatif**

Transformation	Travail	Chaleur
Elem. réversible	$\delta W = -P dV$	$\delta Q = m c dT$
Isobare	$W = -P_0 (V_2 - V_1)$	$Q = m c_p (T_2 - T_1)$
Isochore	$W = 0$	$Q = m c_v (T_2 - T_1)$
Isotherme (GP)	$W = nRT_0 \ln \frac{V_1}{V_2}$	$Q \neq 0$
Fusion	$W \approx 0$	$Q = m L_f$
Vaporisation	$W = -P (V_g - V_l)$	$Q = m L_v$
Sublimation	$W = -P (V_g - V_s)$	$Q = m L_s$
Solidification	$W \approx 0$	$Q = -m L_f$
Liquéfaction	$W = P (V_g - V_l)$	$Q = -m L_v$
Condensation	$W = P (V_g - V_s)$	$Q = -m L_s$

**III.6. Validité des formules : la réversibilité**

**a) Conditions de réversibilité**

Les **calculs** thermodynamiques ne sont **rigoureusement exacts** que pour des transformations définies par une **suite d'états d'équilibre infiniment proches** où les grandeurs d'état (pression, température) sont parfaitement connues à tout instant : ces transformations idéales sont appelées **réversibles**<sup>41</sup>.

<sup>39</sup> Les transitions allotropiques, la transition vitreuse, l'ionisation thermique (état plasma) font partie de cette catégorie.  
<sup>40</sup> La transition de phase intervient alors quand tout ordre a disparu (analogie avec un jeu de quille : transition continue jusqu'à la dernière quille tombée). Les transitions ferroélectrique et ferromagnétique, la transition nématique-smectique dans les cristaux liquides, les transitions supraconductrice et superfluide font partie de cette seconde catégorie.  
<sup>41</sup> On parle de **transformations réversibles** car leurs évolutions passeraient exactement par les mêmes états intermédiaires en effectuant la transformation inverse : pas de distinction du sens de l'écoulement du temps.

- **Définition de la réversibilité**

Une transformation est dite réversible :

- si les gradients des grandeurs comme la pression et la température sont suffisamment faibles pour être négligés,
- si la durée de la transformation est très grande devant le temps de relaxation<sup>42</sup> du système (évolution quasi statique).

En **pratique**, aucune évolution physique n'est strictement réversible car au cours d'une transformation, le système ne peut pas être en équilibre puisque les grandeurs qui le définissent varient obligatoirement d'un point à l'autre et d'un instant à l'autre.

Cependant, pour des transformations où l'on *maîtrise* l'évolution du système<sup>43</sup> en modifiant graduellement la contrainte extérieure<sup>44</sup>, les grandeurs auront le temps de s'uniformiser et le système peut alors passer par une *succession d'états d'équilibre* thermodynamique très proches les uns des autres<sup>45</sup> : ces transformations sont dites « **quasi**<sup>46</sup> **statiques** » car obligatoirement *lentes*<sup>47</sup>.

## b) Réversibilité mécanique

La **réversibilité mécanique** exige que les pressions intérieure et extérieure au système restent (quasi) égales à tout moment de la transformation.

- **Compression d'un gaz isolé thermiquement**

La compression (ou la détente) d'un gaz dans un cylindre thermiquement isolé (pas d'échange de chaleur avec l'extérieur), fermé par un piston, engendre des perturbations de pression : des ondes de compression (ou de détente) vont se propager à la vitesse du son et se réfléchir sur les parois du cylindre, puis s'amortir après quelques réflexions à cause de la viscosité du gaz<sup>48</sup>.

---

<sup>42</sup> Le **temps de relaxation** est l'ordre de grandeur du temps nécessaire à l'uniformisation des grandeurs du système.

<sup>43</sup> Le système est alors « esclave » des contraintes imposées.

<sup>44</sup> Par exemple : chargement progressif d'un piston, ou encore chauffage doux.

<sup>45</sup> De sorte que le système n'est jamais éloigné d'un état d'équilibre : on parle d'« **équilibre tangent** ».

<sup>46</sup> Se prononce « **kazi** » et non « kouazi ». Même règle pour « quasiment ».

<sup>47</sup> Une transformation lente peut souvent être considérée comme réversible. Cependant, une transformation quasi statique peut aussi s'avérer irréversible (légère fuite de gaz, goutte d'encre dans de l'eau...).

<sup>48</sup> L'énergie de l'onde se dissipant en énergie interne.

Le temps de relaxation  $\tau$  est le rapport de la longueur  $L$  du cylindre sur la vitesse du son  $c$  :

$$\tau = \frac{L}{c}$$

La transformation sera réversible si sa durée est grande devant  $\tau$  autrement dit la vitesse du piston doit être petite devant la vitesse du son dans le gaz<sup>49</sup>.

Ainsi, pour  $L = 0,1$  m et  $c = 340$  m·s<sup>-1</sup> (air), on a  $\tau \approx 3 \cdot 10^{-4}$  s : la condition de réversibilité mécanique n'est donc pas très sévère.

### c) Réversibilité thermique

La **réversibilité thermique** exige que les températures intérieure et extérieure au système restent (quasi) égales à tout moment de la transformation.

#### • Compression d'un gaz non isolé thermiquement

Dans un cylindre dont les parois sont de bons conducteurs thermiques, l'élévation de la température du gaz pendant la compression va engendrer un transfert thermique à travers les parois : le gaz va se refroidir au voisinage des parois par rapport au centre du cylindre.

Le temps de relaxation est ici le temps nécessaire à l'égalisation des températures. Le mécanisme de transfert thermique étant ici de la *diffusion*, ce temps de relaxation fait intervenir la longueur  $L$  du cylindre et la diffusivité thermique  $a$  du gaz :

$$\tau = \frac{L^2}{a}$$

Pour  $L = 0,1$  m et  $a = 2 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> (air), on obtient un temps  $\tau \approx 500$  s.

Ainsi, les phénomènes thermiques (plus généralement, les *phénomènes diffusifs*) ont des temps de relaxation bien plus longs que les phénomènes mécaniques (*phénomènes propagatifs*).

La **réversibilité d'une transformation** est donc en général **contrôlée par les transferts thermiques**.

---

<sup>49</sup> La température suit le même type d'évolution.

**d) Résoudre un problème de  
thermodynamique**

Approche formelle définie par les **huit étapes**  
suivantes<sup>50</sup> :

1. **SYSTÈME** : Quelle est la nature et les limites du système (éventuellement des sous-systèmes) ? Examiner s'il est fermé (vase clos) ou isolé.
2. **ÉTAT INITIAL** : Quelles sont les variables connues pour l'état initial ?
3. **ÉVOLUTION** : Comment évolue le système (quantités constantes ou nulles) ? Quel est le type de transformation (isotherme, isochore, isobare... ou quelconque) ?
4. **ÉTAT FINAL** : Que sait-on de l'état final ?
5. **DIAGRAMME** : Visualiser, si nécessaire, les données du problème en traçant un diagramme  $P(V)$ .
6. **MODÈLE** : Choisir le modèle à appliquer au comportement de la substance étudiée : solide rigide (équilibre des forces), liquide incompressible (relation fondamentale de l'hydrostatique), gaz parfait (équation d'état)...
7. **ANALYSE** : Repérer tous les échanges d'énergie possible à travers les limites du système avec le milieu extérieur (perte ou apport de chaleur, travail reçu ou cédé...)...
8. **RÉSOLUTION** : Quelle stratégie de résolution adopter ? Comment procéder pour trouver la solution du problème ? (étapes du calcul, combinaison de formules..).

---

<sup>50</sup> Technique utilisable dans toutes les situations. Cette **démarche** est rigide mais très **rigoureuse** : elle est très souvent abrégée dans le cas de problèmes simples. Cependant, en face d'un problème nouveau, cette méthode est très efficace et il est intéressant de répondre précisément à chaque question successivement soit par écrit soit au moins simplement par la pensée.

---

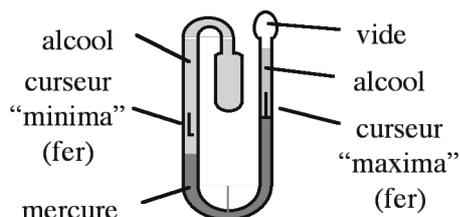
## ANNEXES

---

### A1. Thermométrie

---

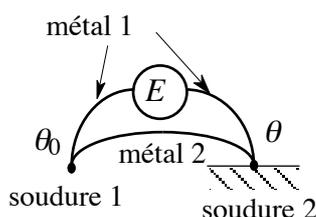
#### a) Thermomètres à dilatation



Mesure de la dilatation apparente d'un liquide (mercure ou alcool<sup>1</sup>) dans un fin tube de verre (dilatation vraie du liquide auquel on retranche la dilatation vraie du tube, variable selon le verre utilisé).

Le thermomètre à dilatation est le thermomètre le plus simple et le plus employé pour la mesure des températures usuelles<sup>2</sup>.

#### b) Thermocouples (thermomètres thermoélectriques)



Ce sont des dispositifs constitués de deux fils métalliques différents et soudés<sup>3</sup> aux deux extrémités. Si la soudure 2 est portée à une température différente de la soudure 1 (maintenue à une température constante<sup>4</sup>), il apparaît une force électromotrice  $E$  entre les deux métaux. Un couple courant est le chromel/alumel<sup>5</sup>. La force électromotrice  $E$  dépend de la température de la soudure 2 mais son équation thermométrique n'est pas linéaire<sup>6</sup> :

$$E = E_0 (1 + a\theta + b\theta^2)$$

<sup>1</sup> Domaine d'utilisation du mercure de  $-38\text{ °C}$  à  $+650\text{ °C}$ , de l'alcool de  $-10\text{ °C}$  à  $+100\text{ °C}$ .

<sup>2</sup> Précautions pour obtenir une bonne précision (nombreuses sources d'erreurs : erreur de parallaxe, erreur de colonne émergente, erreur due au comportement du verre, fractionnement de la colonne liquide...).

<sup>3</sup> Une forte pression de contact peut remplacer la soudure.

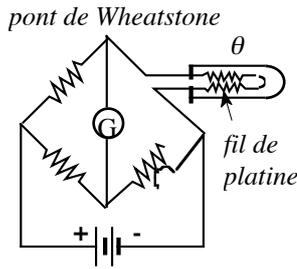
<sup>4</sup> Généralement celle de la glace fondante (étalonnage du « zéro »).

<sup>5</sup> Il existe de nombreux types de thermocouples selon la nature des métaux utilisés :

- couple **platine à 10 % rhodium / platine** (type S), domaine d'utilisation de  $-50\text{ °C}$  à  $1767\text{ °C}$ ,
- couple **cuiivre / constantan** (alliage Cu-Ni) (type T), domaine d'utilisation de  $-270\text{ °C}$  à  $400\text{ °C}$ ,
- couple **fer / constantan** (type J), domaine d'utilisation de  $-210\text{ °C}$  à  $760\text{ °C}$ ,
- couple **chromel / alumel** (type K), domaine d'utilisation de  $-270\text{ °C}$  à  $1372\text{ °C}$ , etc.

<sup>6</sup> Les valeurs des coefficients définissant cette loi sont fixées par **décret**.

### c) Thermomètres à résistance



Mesures de la résistance électrique (par pont de Wheatstone) d'une bobine d'un fil *métallique*<sup>7</sup> On peut obtenir des résistances ohmiques  $R$  à  $10^{-4}$  près.

$$R = R_0 (1 + a\theta + b\theta^2 + c\theta^3)$$

Des mesures précises de très faibles variations de température sont réalisées à partir de la variation de résistance d'un *semi-conducteur*<sup>8</sup> (thermistances<sup>9</sup>) :

$$R = a \exp\left(\frac{b}{T}\right)$$

### d) Pyromètres (thermomètres à rayonnement)

Dispositif de mesures **sans contact** de la température à partir de l'émission lumineuse des corps (pyromètre à disparition de filament<sup>10</sup>). Utilisés pour les températures élevées, supérieures à 1000 °C.

## A2. Histoire soit disant vraie racontée par un professeur de physique du début du XX<sup>e</sup> siècle

J'ai reçu un coup de fil d'un collègue à propos d'un étudiant. Ce collègue estimait qu'il devait lui mettre un zéro à une question de physique, alors que l'étudiant était fermement convaincu d'avoir répondu correctement et réclamait un vingt. Le professeur et l'étudiant se mirent d'accord pour choisir un arbitre impartial et je fus choisi. Je lus la question de l'examen : *montrez comment il est possible de déterminer la hauteur d'un immeuble à l'aide d'un baromètre.*

L'étudiant avait répondu : *on monte le baromètre en haut du immeuble, on attache le baromètre à une corde, on le fait glisser jusqu'au sol, ensuite on le remonte et on mesure la longueur de la corde. La longueur de la corde donne la hauteur de l'immeuble.*

L'étudiant avait raison, vu qu'il avait répondu juste et complètement à la question. D'un autre côté, je ne pouvais pas lui accorder ses points : dans ce cas, il aurait reçu son unité de physique alors qu'il ne m'avait pas montré de connaissances en physique. J'ai proposé de donner une autre chance à l'étudiant en lui donnant six minutes pour répondre à la question en l'avertissement que, pour la réponse, il devait utiliser ses connaissances en physique.

Après cinq minutes, il n'avait encore rien écrit. Je lui ai demandé s'il voulait abandonner mais il répondit qu'il avait beaucoup de réponses pour ce problème et qu'il cherchait la meilleure. Je me suis excusé de l'avoir interrompu et lui ai demandé de continuer. Dans la minute qui suivit, il se hâta pour me répondre : *on place le baromètre à la hauteur du toit. On le laisse tomber en mesurant son temps de chute avec un chronomètre. Ensuite en utilisant la formule  $x = g t^2 / 2$ , on trouve la hauteur de l'immeuble.*

À ce moment, j'ai demandé à mon collègue s'il voulait laisser tomber. Il me répondit par l'affirmative et donna presque vingt à l'étudiant. En quittant son bureau, j'ai rappelé l'étudiant car il avait dit qu'il avait plusieurs solutions à ce problème. *Hé bien, dit-il, il y a plusieurs façons de calculer la hauteur d'un immeuble avec un baromètre. Par exemple, on le place dehors lorsqu'il y a du soleil. On mesure la hauteur du baromètre, la longueur de son ombre et la longueur de l'ombre de l'immeuble. Ensuite, avec un simple calcul de proportion, on trouve la hauteur de l'immeuble.*

Bien, lui répondis-je, et les autres ? Il y a une méthode assez basique que vous allez sûrement apprécier.

<sup>7</sup> Le plus souvent du **platine**. Utilisation de  $-260$  °C à  $1000$  °C.

<sup>8</sup> **Semi-conducteurs** : matériaux non métalliques (silicium, germanium...) dont la résistance électrique, contrairement aux matériaux métalliques, diminue sous l'effet d'une augmentation de température : isolants à basse température, ils deviennent conducteurs lorsque la température s'élève (par passage d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction).

<sup>9</sup> Une **thermistance** permet des mesures précises de très faibles variations de température. Il s'agit d'une pastille minuscule : le temps de réponse est donc très bref (dispositifs de régulation). Utilisation de  $-200$  °C à  $1000$  °C.

<sup>10</sup> Chauffage du filament jusqu'à ce qu'il ait la même couleur que la source (disparition).

cier. On monte les étages avec un baromètre et en même temps on marque la longueur du baromètre sur le mur. En comptant le nombre de traits, on a la hauteur de l'immeuble en longueur de baromètre. C'est une méthode très directe. Bien sûr, Si vous voulez une méthode plus sophistiquée, vous pouvez pendre le baromètre à une corde, le faire balancer comme un pendule et déterminer la valeur de l'accélération de la pesanteur  $g$  au niveau de la rue et au niveau du toit. À partir de la différence de  $g$ , la hauteur de l'immeuble peut être calculée. De la même façon, on l'attache à une grande corde et en étant sur le toit, on le laisse descendre jusqu'à peu près le niveau de la rue. On le fait balancer comme un pendule et on calcule la hauteur de l'immeuble à partir de la période des oscillations.

Finalement, il conclut : il y a encore d'autres façons de résoudre ce problème. Probablement la meilleure est d'aller frapper à la porte du concierge et lui dire « j'ai pour vous un superbe baromètre si vous me dites quelle est la hauteur de l'immeuble. »

J'ai ensuite demandé à l'étudiant s'il connaissait la réponse que j'attendais. Il a admis que oui, mais qu'il en avait assez du collègue et des professeurs qui essayaient de lui apprendre comment il devait penser.



Pour l'anecdote, l'arbitre était Lord Ernest Rutherford (1871-1937, prix Nobel de chimie 1908) et l'étudiant était Niels Bohr (1885-1962, prix Nobel de physique 1922).



Ernest Rutherford

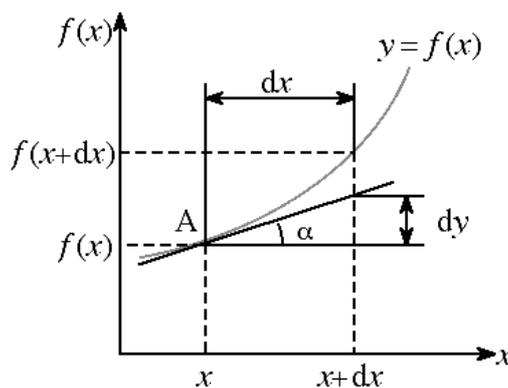
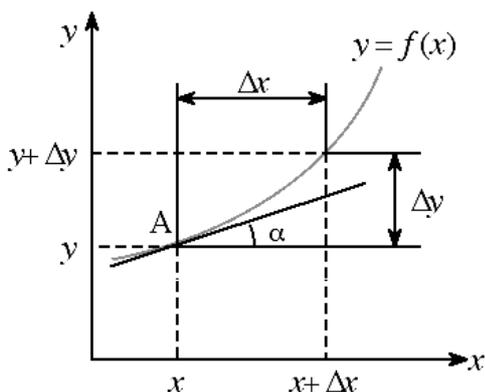
Niels Bohr

### A3. Complément mathématique : le calcul différentiel

#### a) Fonction d'une variable $y = f(x)$

La **différentielle**, notée  $dy$ , de la fonction  $y = f(x)$  est, par définition, le produit de la **dérivée**<sup>11</sup>  $y' = f'(x)$  de la fonction  $y$  en  $x$  par la différentielle  $dx$  de l'application identique  $y = x$ , soit<sup>12</sup> :

$$dy = y' dx \quad \text{avec} \quad y' = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{dy}{dx}$$



<sup>11</sup> Une **dérivée** est la limite du rapport de l'accroissement  $\Delta y$  de la fonction  $y$  à l'accroissement  $\Delta x$  de la variable  $x$ . C'est également un rapport de différentielles : celle de la fonction sur celle de la variable (il s'agit d'un vrai rapport, c'est-à-dire une opération présentant toutes les propriétés du rapport de deux nombres). Une **dérivée** est un **nombre**, une **différentielle** est une **fonction**.

<sup>12</sup> **Géométriquement**, la dérivée  $y'$  représente le coefficient directeur de la **tangente à la courbe**  $y = f(x)$  calculée en un point  $x$  particulier de la courbe soit  $y' = \tan \alpha$ . En interprétant  $dx$  et  $dy$  en termes d'accroissements, une différentielle s'apparente donc à une droite dont le coefficient directeur varie à chaque valeur de  $x$  (contournement de la difficulté du « non linéaire »). Enfin, l'application identique  $y = x$ , dont la courbe représentative est donc une droite à  $45^\circ$ , présente une dérivée ( $y' = \tan 45^\circ = 1$ ) toujours égale à 1, quelle que soit la position de  $x$ .

Autrement dit, une différentielle représente la variation au premier ordre de la fonction  $f(x)$  lorsque l'on passe du point  $x$  au point infiniment voisin  $(x + dx)$  :

$$dy = f(x+dx) - f(x)$$

**b) Fonction de plusieurs variables :**

$$u = f(x, y, z)$$

La différentielle  $du$  représente également la variation au premier ordre de la fonction  $f$  lorsque l'on passe du point  $(x, y, z)$  au point infiniment voisin  $(x+dx, y+dy, z+dz)$  :

$$du = f(x+dx, y+dy, z+dz) - f(x, y, z)$$

Il est justifié de faire cette transformation en procédant en plusieurs étapes (l'ordre des étapes est indifférent) : en faisant varier  $x$  de  $dx$  en laissant  $y$  et  $z$  constants, puis opérant de même avec  $y$  et  $z$ , soit :

$$du = u'_x dx + u'_y dy + u'_z dz$$

Les quantités  $u'_x$ ,  $u'_y$  et  $u'_z$  sont appelées **dérivées partielles**<sup>13</sup>. Ces dérivées partielles s'écrivent aussi respectivement<sup>14</sup>  $\partial u/\partial x$ ,  $\partial u/\partial y$ ,  $\partial u/\partial z$ , d'où<sup>15</sup> :

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial x}\right) dx + \left(\frac{\partial u}{\partial y}\right) dy + \left(\frac{\partial u}{\partial z}\right) dz$$

**c) Règles du calcul différentiel**

En pratique, les règles du calcul différentiel sont les mêmes dans la forme, que celles des dérivées.

- **Fonctions usuelles** d'une variable  $x$  :

Fonction	Dérivée	Différentielle
$x$	1	$dx$
$x^n$	$n x^{n-1}$	$n x^{n-1} dx$
$\sqrt{x}$	$\frac{1}{2\sqrt{x}}$	$\frac{dx}{2\sqrt{x}}$
$\frac{1}{x}$	$-\frac{1}{x^2}$	$-\frac{dx}{x^2}$
$e^x$	$e^x$	$e^x dx$
$\ln x$	$\frac{1}{x}$	$\frac{dx}{x}$

<sup>13</sup> Ainsi,  $u'_x$  est la dérivée partielle de la fonction  $u$  par rapport à la variable  $x$ , les autres variables  $y$  et  $z$  étant considérées comme constantes.

<sup>14</sup> On prononce : *dé rond u sur dé rond x...*

<sup>15</sup> La différentielle  $du$  est une **différentielle totale** lorsque les différentes dérivées partielles constituent une « forme différentielle ».

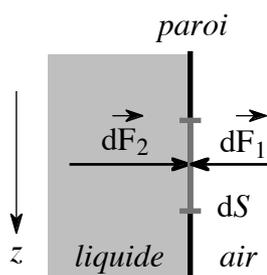
$\cos x$	$-\sin x$	$-\sin x \, dx$
$\sin x$	$\cos x$	$\cos x \, dx$

- **Fonctions composées**  $u$  et  $v$  de la variable  $x$  :

Fonction	Dérivée	Différentielle
$u + v$	$u' + v'$	$du + dv$
$u - v$	$u' - v'$	$du - dv$
$u \times v$	$u v' + v u'$	$u \, dv + v \, du$
$\frac{u}{v}$	$\frac{v u' - u v'}{v^2}$	$\frac{v \, du - u \, dv}{v^2}$
$u^v$	$u^v \ln u \, v' + u^{v-1} v u'$	$u^v \ln u \, dv + u^{v-1} v \, du$

## A4. Force pressante sur une paroi plane

### a) Poussée<sup>16</sup> effective



Dans la plupart des cas, tout élément de paroi  $dS$  d'un récipient ouvert contenant un liquide est soumis à la fois aux actions de l'atmosphère et du liquide :

- face externe :  $dF_1 = P_{\text{atm}} \, dS$
- face interne :  $dF_2 = (P_{\text{atm}} + \rho g z) \, dS$

La *résultante des forces de pression* se réduit à l'action du liquide seul<sup>17</sup> :

$$dF = \rho g z \, dS$$

*Seule intervient une **surpression** par rapport à la pression atmosphérique<sup>18</sup>.*

### b) Poussée sur une paroi plane verticale

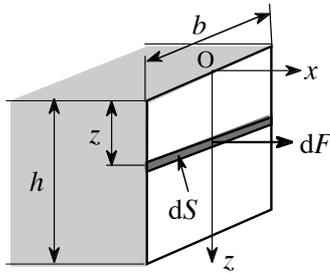
Comme la pression n'est pas uniforme le long d'une paroi verticale, il est judicieux de choisir un élément de surface  $dS$  ayant la forme d'une bande horizontale sur laquelle la force élémentaire  $dF$  peut être considérée comme constante :

$$dS = b \, dz \quad \text{soit} \quad dF = \rho g z \, b \, dz$$

<sup>16</sup> **Force pressante** ou « **force de poussée** » ou encore plus simplement « **poussée** ».

<sup>17</sup> Ce résultat s'applique à toute paroi, y compris celle du **fond du récipient** posé sur un support. En raison du **contact non parfait** entre les solides (non planéité macroscopique des surfaces, présence d'aspérités microscopiques ou d'irrégularités atomiques), de l'air reste piégé entre les deux surfaces (le contact réel effectif entre les aspérités représente habituellement moins de 0,1 % de la surface d'appui apparente) : la pression atmosphérique est ainsi également équilibrée de chaque côté de la paroi en appui. En revanche, un solide très déformable comme du caoutchouc se conforme facilement aux irrégularités superficielles d'un solide plus rigide : si l'air est chassé du contact, la pression atmosphérique n'est plus équilibrée et l'on a un effet de **ventouse**.

<sup>18</sup> La pression atmosphérique n'intervient donc pas dans les formules car son effet se compense de chaque côté de la paroi. Cela n'implique pas que la pression atmosphérique soit négligeable : au contraire, son intensité est souvent supérieure à celle exercée par le liquide (cas de l'eau pour des profondeurs inférieures à 10 m).



En intégrant sur l'ensemble de la paroi<sup>19</sup> :

$$F = \rho g b \int_0^h z dz = \rho g b \left[ \frac{1}{2} z^2 \right]_0^h$$

$$F = \frac{1}{2} \rho g b h^2$$

#### • Centre de poussée

La répartition non uniforme de la pression sur la paroi introduit des forces de pivotement par rapport à la surface libre. Ainsi, le **moment** exercé par une force élémentaire  $dF$  située à la profondeur  $z$  est :

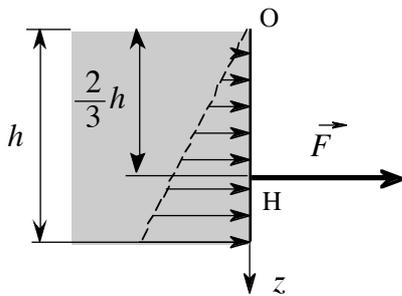
$$dM_O = z dF = \rho g b z^2 dz$$

Le moment de  $F$  par rapport à  $O$  est la somme des moments des forces élémentaires  $dF$  :

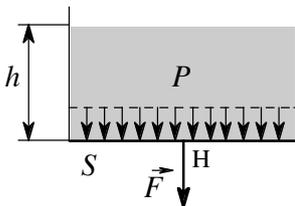
$$M_O = \rho g b \int_0^h z^2 dz = \rho g b \left[ \frac{1}{3} z^3 \right]_0^h = \frac{1}{3} \rho g b h^3$$

En appelant  $H$  le centre de poussée (c'est-à-dire le point d'application de la force de poussée  $F$ ), on a<sup>20</sup> :

$$M_O = F \cdot z_H \quad \text{d'où} \quad z_H = \frac{2}{3} h$$



#### c) Paroi plane horizontale



La pression étant constante sur toute surface horizontale la force pressante exercée sur l'ensemble de la surface  $S$  est directement (dS ne dépend plus de  $z$ ):

$$F = \rho g S h$$

Cette force pressante correspond au poids de la colonne verticale de liquide de section  $S$  et de hauteur  $h$ . La pression étant uniformément répartie sur  $S$ , l'équilibre mécanique de la paroi impose que le centre de poussée soit au milieu de  $S$ .

#### d) Cas général

On montre que la résultante des forces de pression qui s'exerce perpendiculairement à une paroi plane immergée de surface  $S$ , d'inclinaison quelconque s'écrit :

$$F = \rho g S z_G$$

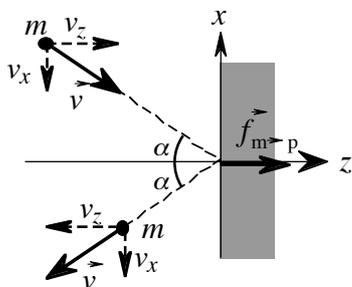
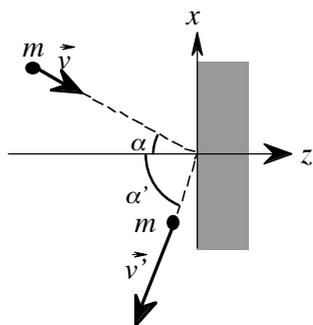
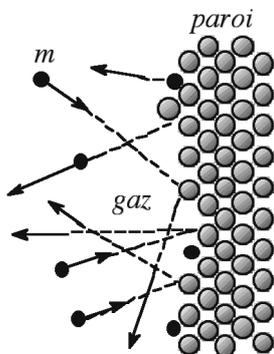
Le terme  $z_G$  correspond à la profondeur du centre de gravité de la surface en contact avec le fluide<sup>21</sup>.

<sup>19</sup> La force de poussée  $F$  exercée sur une paroi verticale de hauteur  $h$  est la même que cette paroi soit plane ou demi-cylindrique d'axe vertical. La forme cylindrique d'un barrage vu de dessus permet au **béton** de travailler en compression ce qui augmente sa résistance.

<sup>20</sup> Cette valeur de  $2/3$  n'est pas générale : elle n'est valable que pour des parois planes rectangulaires dont l'un des côtés est parallèle à la surface libre du liquide.

## A5. Théorie cinétique des gaz parfaits

### a) Modélisation



#### • Action d'une molécule au cours d'un choc

Lors du choc, il n'existe *a priori* **aucune corrélation** entre la vitesse d'impact  $v$  et la vitesse de restitution  $v'$  de la molécule de gaz<sup>22</sup>. Ainsi, pendant le temps d'interaction  $\tau$  d'une molécule de masse  $m$  avec la paroi (durée du choc), la paroi exerce une force  $f$  telle que (conservation de la quantité de mouvement de la molécule<sup>23</sup>) :

$$\vec{f}_{(\text{paroi} \rightarrow m)} \tau = m \vec{v}' - m \vec{v}$$

La molécule exerce donc sur la paroi une force<sup>24</sup> :

$$\vec{f}_{(m \rightarrow \text{paroi})} \tau = - (m \vec{v}' - m \vec{v})$$

En adoptant un **raisonnement statistique**, on montre qu'à l'équilibre thermique, le flux des molécules incidentes et le flux des molécules réfléchies sont identiques. Autrement dit, à une molécule incidente de vitesse  $v$  et d'angle  $\alpha$ , on peut toujours lui faire correspondre une molécule réfléchie (différente) de même vitesse et de même angle de restitution (isotropie) :

$$v' = v \quad \text{et} \quad \alpha' = \alpha$$

Ce modèle permet d'évaluer l'effet moyen du choc des molécules considérées comme des sphères dures en utilisant une **description mécanique classique avec rebonds élastiques**<sup>25</sup> :

$$v'_z = -v_z \quad \text{et} \quad v'_x = v_x \quad \text{et} \quad v'_y = v_y$$

$$\vec{f}_{\vec{v}} \cdot \tau = 2 m v_z \vec{e}_z \quad \text{soit} \quad \vec{f}_{\vec{v}} \cdot \tau = 2 m v_z$$

#### • Action de l'ensemble des molécules

L'action de l'ensemble des molécules de vitesse  $\vec{v}$  pendant  $\Delta t$  correspond à :

$$F_{\vec{v}} \Delta t = 2 \sum m v_z$$

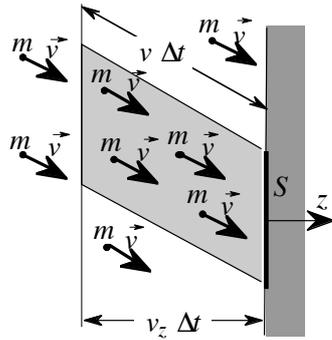
<sup>21</sup> Le calcul général de la position du centre de poussée fait intervenir le **moment d'inertie**  $I$  de la surface  $S$  considéré : pour un **rectangle** de hauteur  $h$  et de largeur  $b$  on a  $I = bh^3/12$ , pour un **disque** de rayon  $r$  on a  $I = \pi r^4/4$ .

<sup>22</sup> Phénomène d'adsorption-désorption.

<sup>23</sup> La **quantité de mouvement** (parfois appelée « implusion » ou « percussion ») est le produit de la masse  $m$  par la vitesse  $v$  de l'objet. Au cours d'un choc, la quantité de mouvement est conservée : la variation de la quantité de mouvement d'un système entre deux instants est égale à la force exercée sur ce système soit  $d(mv)/dt = F$  (ceci exprime le **principe fondamental de la dynamique**, c'est-à-dire  $F = m a$  où  $a$  est une accélération).

<sup>24</sup> Principe d'action et de réaction.

<sup>25</sup> Dans ces conditions, seule compte la composante  $v_z$  de la vitesse perpendiculaire à la paroi parmi toutes les autres composantes possibles de la vitesse de la molécule (les autres composantes se compensent : aucune force n'a tendance à faire glisser  $S$  dans son plan.). Ce problème a été modélisé dès 1738 par Daniel **Bernouilli**, mathématicien et physicien suisse (1700-1782), ce qui lui a permis d'identifier pour la première fois **température et mouvement** bien avant les preuves de l'existence même des molécules au début du XX<sup>e</sup> siècle.



Cette relation fait intervenir la masse totale des molécules ayant atteint la paroi de surface  $S$  pendant  $\Delta t$ . Ces molécules sont contenues dans un cylindre de volume :

$$V = S v_z \Delta t$$

Ainsi, le nombre de ces molécules est :

$$N = n_v^* (S v_z \Delta t)$$

Le terme  $n_v^*$  représente le nombre de molécules par unité de volume ayant pour norme la vitesse  $v$ . Or, dans ce cylindre, seule la moitié des molécules se dirige vers  $S$ <sup>26</sup>.

$$F_v \Delta t = 2 \frac{N}{2} m v_z$$

L'expression de la force exercée par l'ensemble des molécules ayant une vitesse  $\vec{v}$  sur la paroi  $S$  est :

$$F_v = m n_v^* S v_z^2$$

#### • Généralisation

Les molécules ont, en fait, des vitesses de directions et de modules variés. L'expression de la force exercée par l'ensemble des molécules correspond alors à :

$$F = m n^* S \langle v_z^2 \rangle$$

Le terme  $n^*$  est la densité moléculaire du gaz et  $\langle v_z^2 \rangle$  est la moyenne des composantes normales à  $S$ .

De plus, la condition d'isotropie (équiprobabilité) impose que  $v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2$  soit :

$$\langle v_x^2 \rangle = \langle v_y^2 \rangle = \langle v_z^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle v^2 \rangle = \frac{u^2}{3}$$

On obtient finalement :

$$F = \frac{n^* m S}{3} u^2$$

### c) Pression cinétique

L'expression de la **pression moyenne sur la paroi** (pression cinétique) d'un gaz au repos est donc :

$$P = \frac{F}{S} \quad \text{soit} \quad P = \frac{n^* m}{3} u^2$$

Dans un récipient de volume  $V$ , le nombre total de molécules est donné par  $nN_A$  où  $n$  exprime la quantité

<sup>26</sup> Les autres en reviennent car il y a équilibre entre le flux des molécules « incidentes » et les molécules « réfléchies ».

de matière (exprimée en moles) du gaz<sup>27</sup>. La densité moléculaire  $n^*$  est ainsi :

$$n^* = \frac{n N_A}{V}$$

En introduisant la masse molaire du gaz  $M = mN_A$  on obtient finalement :

$$P = \frac{n M}{3V} u^2$$

## A6. Coefficients thermoélastiques

### a) Définitions

L'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$  caractérisant un gaz réel, est établi par des **mesures expérimentales** faisant habituellement intervenir une petite variation d'une de ces trois grandeurs. Ceci revient à étudier non pas directement les grandeurs définissant l'équation d'état, mais leurs dérivées<sup>28</sup>.

Trois dérivées ont une importance particulière : elles définissent **trois coefficients thermoélastiques**, tous **positifs** à l'équilibre thermodynamique : coefficient de **compressibilité** isotherme<sup>29</sup>, coefficient de **dilatation** isobare<sup>30</sup> et coefficient d'augmentation de pression isochore<sup>31</sup> respectivement :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T ; \alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P ; \beta = \frac{1}{P} \left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

Comme ces trois dérivées partielles sont liées par l'équation d'état  $f(P, V, T) = 0$ , on montre que :

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \left( \frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -1 \quad \text{soit} \quad \alpha = \beta \chi_T P$$

<sup>27</sup>  $N_A$  est le **nombre d'Avogadro** : il représente le nombre de molécules ( $6,024 \cdot 10^{23}$ ) contenues dans une mole.

<sup>28</sup> Cette démarche est beaucoup plus précise que la détermination directe, point par point, de l'équation d'état.

<sup>29</sup> Le **coefficient  $\chi_T$**  traduit l'aptitude d'un système à changer de volume lorsqu'on le soumet à une variation de pression, en maintenant sa température constante. Lorsque la pression augmente, le volume diminue, ce qui justifie le signe moins pour que  $\chi_T$  soit positif.  $\chi_T$  est homogène à l'inverse d'une pression : il se mesure en  $\text{Pa}^{-1}$ . Le produit  $\chi_T V$  représente l'inverse de la dérivée partielle par rapport à la pression de la fonction  $V = V(T, P)$ . Il existe également un *coefficient de compressibilité adiabatique* noté  $\chi_S$  de la même forme que  $\chi_T$  mais obtenu à entropie constante.

<sup>30</sup> Le **coefficient  $\alpha$**  traduit l'aptitude d'un système à changer de volume lorsqu'on le soumet à une variation de température, en maintenant sa pression constante.  $\alpha$  est homogène à l'inverse d'une température : il se mesure en  $\text{K}^{-1}$ . Le produit  $\alpha V$  représente la dérivée partielle par rapport à la température de la fonction  $V = V(T, P)$ .

<sup>31</sup> Le **coefficient  $\beta$**  est homogène à l'inverse d'une température : il se mesure en  $\text{K}^{-1}$ . Le produit  $\beta P$  est la dérivée partielle par rapport à la température de la fonction  $P = P(T, V)$ .

La connaissance de deux de ces coefficients<sup>32</sup> permet, par intégration, d'établir l'équation d'état.

### b) Ordres de grandeur

Conditions « normales » <sup>33</sup>		$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$\chi_T$ (Pa <sup>-1</sup> )
Gaz	hydrogène	3660·10 <sup>-6</sup>	7,49·10 <sup>-6</sup>
	azote	3830·10 <sup>-6</sup>	10,32·10 <sup>-6</sup>
	méthane	3677·10 <sup>-6</sup>	9,86·10 <sup>-6</sup>
Liquides	eau	260·10 <sup>-6</sup>	0,45·10 <sup>-9</sup>
	mercure	200·10 <sup>-6</sup>	4·10 <sup>-9</sup>
	éther	1500·10 <sup>-6</sup>	2,3·10 <sup>-9</sup>
Solides <sup>34</sup>	fer	35·10 <sup>-6</sup>	5,9·10 <sup>-12</sup>
	aluminium	71·10 <sup>-6</sup>	13,8·10 <sup>-12</sup>
	plomb	86·10 <sup>-6</sup>	23·10 <sup>-12</sup>

### c) Cas des gaz parfaits

La connaissance de l'équation d'état permet de calculer les coefficients thermoélastiques :

$$V = \frac{nRT}{P} \quad \text{et} \quad P = \frac{nRT}{V}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right]_P = \frac{1}{V} \frac{nR}{P} = \frac{1}{T}$$

En considérant les valeurs ( $T_0$ ,  $V_0$ ) dans les conditions normales, et en introduisant la température Celsius :

$$V = V_0 \frac{T}{T_0} = V_0 \left( \frac{T_0 + \theta}{T_0} \right) = V_0 \left( 1 + \frac{\theta}{T_0} \right)$$

On obtient par identification :

$$V = V_0 (1 + \alpha_0 \theta) \quad \text{avec} \quad \alpha_0 = \frac{1}{T_0} = \frac{1}{273,15}$$

Pour les autres coefficients, on a :

$$\beta = \frac{1}{P} \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{nRT}{V} \right) \right]_V = \frac{1}{P} \frac{nR}{V} = \frac{1}{T}$$

$$P = P_0 (1 + \beta_0 \theta) \quad \text{avec} \quad \beta_0 = \frac{1}{T_0} = \alpha_0$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left[ \frac{\partial}{\partial P} \left( \frac{nRT}{P} \right) \right]_T = -\frac{1}{V} \left( -\frac{nR}{P^2} \right) = \frac{1}{P}$$

Conditions « normales »	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	$\chi_T$ (Pa <sup>-1</sup> )
Gaz parfait	3661·10 <sup>-6</sup>	9,9·10 <sup>-6</sup>

<sup>32</sup> Étant donnée la difficulté de maintenir constant le volume d'un corps, seuls les coefficients  $\chi_T$  et  $\alpha$  sont exploités : la compressibilité et le coefficient de dilatation sont obtenus en mesurant, par **interférométrie** (défilement de franges d'interférence), la variation de volume (ou de longueur) consécutive à une variation de pression ou de température.

<sup>33</sup> **Conditions normales** :  $P_0 = 101\,325$  Pa, et  $T_0 = 273,15$  K.

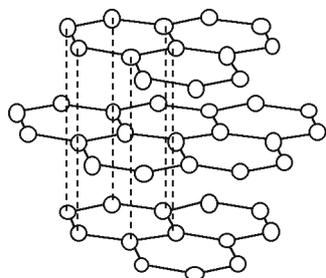
<sup>34</sup> Dans le cas d'un solide, les équations d'état sont de la forme :  $f(L, F, T) = 0$  où  $L$  est une longueur,  $F$  une force et  $T$  la température. Aussi, préfère-t-on plutôt définir un **coefficient de dilatation linéique**  $\alpha_L$  (pour un corps isotrope, on a  $\alpha = 3\alpha_L$ ). De même, le coefficient de compressibilité est remplacé par un **module d'élasticité**  $E$  (rigidité) qui est en fait l'inverse de  $\chi_T$  soit  $E = 1/\chi_T$  (sa dimension est alors celle d'une pression).

## A7. Transitions de phase particulières

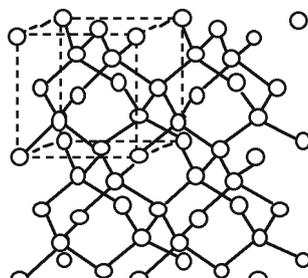
### a) Changements d'état de première espèce

En dehors des changements d'état solide-liquide-gaz, existent d'autres changements d'état qui s'accompagnent d'un échange de chaleur :

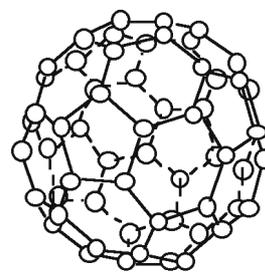
- **Transitions allotropiques :**



Carbone graphite (C hexagonal)



Carbone diamant (C cubique)



Carbone fullerène (C 60)

Un même solide peut présenter plusieurs variétés cristallographiques<sup>35</sup> (**polymorphisme cristallin**) à l'état solide (carbone<sup>36</sup>, fer<sup>37</sup>, soufre<sup>38</sup>, glace<sup>39</sup>, silice<sup>40</sup> ...).

- **Transition vitreuse** Certains solides<sup>41</sup> conservent une structure désordonnée à l'état solide<sup>42</sup> : il s'agit de matériaux « **amorphes** » ou « **vitreux** » où la transition solide-liquide n'est plus franche<sup>43</sup>.

<sup>35</sup> Structures périodiques des atomes constituant un solide : 14 réseaux différents (réseaux de Bravais) dans 7 systèmes principaux : cubique, hexagonal, rhomboédrique, orthorhombique, quadratique, monoclinique et trigonal.

<sup>36</sup> Trois types de **carbone** : graphite, diamant, fullerènes. Le **graphite** ( $2,266 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) est une variété de carbone hexagonal bon conducteur électrique. Le **diamant** ( $3,514 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) est un carbone cubique, c'est un isolant électrique. Les **fullerènes** (identifiés par Harold Kroto en 1985, prix Nobel de chimie en 1996 avec Robert Curl et Richard Smalley) sont des assemblages d'atomes de carbone en forme de géode (carbone C 60 ou « footballène » formée de 12 pentagones + 20 hexagones) où un atome de carbone occupe chaque sommet (applications dans l'industrie chimique pour le piégeage de grosses molécules). Le terme « fullerène » fait allusion aux structures de l'architecte américain Buckminster Fuller qu'il créa dans les années 60. Ces fullerènes, obtenus par vaporisation laser, forment une large famille : C32, C44, C50, C58, C60, C70, C240, C540, C960 ainsi que des structures nanotubes de quelques nanomètres de diamètre et de quelques micromètres de long. Les liaisons covalentes entre atomes de carbone confèrent à ces matériaux une excellente résistance mécanique.

<sup>37</sup> Trois variétés de **fer** : Fe  $\alpha$  (cubique centré CC) stable jusqu'à 912 °C, Fe  $\gamma$  (cubique faces centrées CFC) stable de 912 °C à 1394 °C, Fe  $\delta$  (cubique centré CC) stable de 1394 °C à 1538 °C (température de fusion du fer).

<sup>38</sup> Deux variétés de **soufre** : S  $\alpha$  (orthorhombique) stable à froid et S  $\beta$  (monoclinique) stable à chaud.

<sup>39</sup> La **glace** existe sous six formes cristallines différentes notées I, II, III, V, VI, VII selon le domaine de pression et de température (l'existence de la variété IV n'a pas été confirmée). Seule la glace I peut se sublimer. La glace II ne peut ni fondre ni se sublimer directement. Enfin, la température la plus basse que puisse atteindre de l'eau liquide est de  $-22^\circ\text{C}$  (température du point triple commun à la glace I, la glace III et l'eau liquide)... sous 2073 bars.

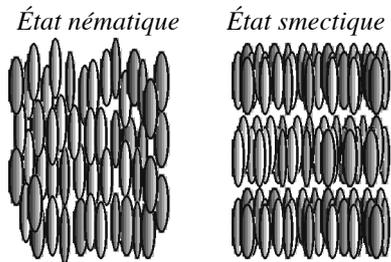
<sup>40</sup> Trois variétés de la **silice** (oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ ) selon le domaine de température : quartz ( $\alpha$  rhomboédrique et  $\beta$  hexagonal), tridymite ( $\alpha$  orthorhombique et  $\beta$  hexagonal), cristobalite ( $\alpha$  quadratique et  $\beta$  hexagonal).

<sup>41</sup> Comme les polymères à longues chaînes moléculaires.

<sup>42</sup> Pour certains matériaux organiques, le passage de l'état liquide (fondu) à l'état solide (rigide) ne s'accompagne pas de la formation de cristaux (phase ordonnée à longue périodicité des motifs atomiques) : la structure du liquide perdure dans l'état solide.

<sup>43</sup> La transition de phase débute à la température de **transition vitreuse** avec la libération partielle des liaisons secondaires reliant les molécules entre elles (le polymère devient alors progressivement viscoélastique puis caoutchouteux) et s'achève à la température de fusion où toutes les molécules deviennent libres de se déplacer les unes par rapport aux autres. La solidification vitreuse est en  $T_g$  et la solidification cristalline en  $T_f$ .

## b) Changements d'état de deuxième espèce



- **Ionisation thermique** : L'état **plasma** est l'état d'un gaz ionisé plus ou moins profondément (*état à haute température*).

Changements d'état **sans** échange de chaleur :

- **Transition ferroélectrique** : Disparition du moment dipolaire (polarisation électrique) d'un cristal ferroélectrique<sup>44</sup> au-dessus d'une certaine température<sup>45</sup>.
- **Transition ferromagnétique** : Disparition de l'aimantation<sup>46</sup> à température élevée (état paramagnétique).
- **Transition nématique-smectique** dans les cristaux liquides<sup>47</sup>.
- **Transition supraconductrice** : Résistivité quasi nulle et expulsion du champ magnétique<sup>48</sup> à basse température.
- **Transition superfluide** : Perte de viscosité de l'hélium  $^4\text{He}$  à 2,2 K donc à très basse température (mouillabilité quasi infinie : ascension des parois par le liquide)<sup>49</sup>.

<sup>44</sup> Dans l'état **ferroélectrique** le centre de gravité des charges positives ne coïncide pas avec le centre de gravité des charges négatives (même en l'absence de champ électrique extérieur).

<sup>45</sup> L'agitation thermique tend à détruire l'ordre ferroélectrique. Températures critiques (point de Curie) :  $T_c(\text{KH}_2\text{PO}_4) = 123 \text{ K}$  (- 150 °C) ;  $T_c(\text{BaTiO}_3) = 393 \text{ K}$  (120 °C).

<sup>46</sup> Dans l'état **ferromagnétique**, les spins électroniques et les moments magnétiques sont arrangés de façon régulière (Weiss 1907) et en tous sens au-dessus d'une température critique (point de Curie) :  $T_c(\text{Fe}) = 1043 \text{ K}$  (770 °C),  $T_c(\text{Co}) = 1388 \text{ K}$  (1115 °C),  $T_c(\text{Ni}) = 627 \text{ K}$  (354 °C),  $T_c(\text{CrO}_2) = 386,5 \text{ K}$  (113,4 °C)...

<sup>47</sup> Les **cristaux liquides** (Friedel 1920) sont des substances organiques allongées (de l'ordre de 30 nm de long pour 5 nm de large) dont la partie centrale est un noyau benzénique (cristaux liquides de type MBBA). Leur organisation spatiale est intermédiaire entre l'état solide (cristallin) et l'état liquide (amorphe). Les cristaux liquides existent sous différents états : état nématique (grands axes parallèles « banc de poissons »), état smectique (dispositions en couches de même orientation « savons »), état cholestérique (disposition en couches d'orientation différentes où chaque couche a les propriétés d'un liquide)... Leurs propriétés optiques anisotropes sont mises à profit dans les **affichages digitaux**.

<sup>48</sup> Mise en évidence expérimentale de la **supraconductivité** : Kamerlingh Onnes (1911). Description thermodynamique : Meissner (1933). Compréhension microscopique (couplage électronique au-dessous d'une température critique) : Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957). Quelques températures de transition supraconductrice :  $T_c(\text{Hg}) = 4,15 \text{ K}$  obtenue en 1911,  $T_c(\text{Al}) = 1,19 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{Pb}) = 7,18 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{Sb}) = 3,72 \text{ K}$ ,  $T_c(\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\epsilon}) = 138 \text{ K}$  (en 1993)...

<sup>49</sup> Mis en évidence expérimentalement en 1971.