

Chapitre E-I

Température. Echanges thermiques.

Joël SORNETTE met ce cours à votre disposition selon les termes de la licence Creative Commons :

- Pas d'utilisation commerciale.
- Pas de modification, pas de coupure, pas d'intégration à un autre travail.
- Pas de communication à autrui sans citer son nom, ni en suggérant son autorisation.

Retrouvez l'intégralité du cours sur le site joelsornette.fr

RÉSUMÉ :

On rappelle que ce cours de physique n'est pas un cours d'apprentissage mais un cours de révision synthétique mêlé d'approche historique. En particulier, ce chapitre est thématique et historique et couvre tous les aspects de la thermodynamique. Une approche linéaire de la thermodynamique sera proposée dans des chapitres ultérieurs.

Pour objectiviser puis mesurer la température, on a conçu les premiers thermomètres, fondés sur la dilatation des corps. S'est rapidement posée la question du choix d'un corps dilatable qui puisse avoir suffisamment d'universalité pour une définition admissible de la température et le gaz parfait s'est avéré être le meilleur choix. On s'est tourné ensuite vers une définition non plus expérimentale mais théorique en s'appuyant d'abord sur le second principe de la thermodynamique puis sur la thermodynamique statistique et l'on a vérifié dans les deux cas que les températures ainsi définies s'identifiaient à la température dite « du gaz parfait ».

Il a fallu attendre le milieu du XVIIIe siècle et les travaux de Joseph BLACK pour que l'on établisse clairement la distinction entre température et chaleur et que naisse ainsi la calorimétrie puis le milieu du XIXe, avec Sadi CARNOT, Robert MAYER et Joseph JOULE, pour concevoir l'équivalence entre chaleur et énergie et s'affranchir de la théorie du fluide calorique baignant toute la matière.

Table des matières

| | | |
|------------|--|----------|
| E-I | Température. Echanges thermiques. | 1 |
| 1 | La notion de température et son évolution. | 4 |
| 1.a | Nécessité d'une échelle thermométrique. | 4 |
| 1.b | Nécessité de l'équilibre thermique pour la mesure. | 6 |
| 1.c | La température du gaz parfait. | 7 |
| 1.d | Température thermodynamique. | 9 |
| 1.e | La température en thermodynamique statistique. | 11 |
| 1.f | Identité de la température statistique et de la température du gaz parfait. | 13 |
| 1.g | En guise de conclusion. | 16 |
| 2 | Echanges thermiques : l'évolution des idées. | 16 |
| 2.a | Le fluide calorique. | 16 |
| 2.b | La calorimétrie d'échange. | 17 |
| 2.c | Calorimétrie et changement d'état. | 19 |
| 2.d | L'expérience de JOULE-MAYER. | 19 |

1 La notion de température et son évolution.

1.a Nécessité d'une échelle thermométrique.

La notion de chaud et de froid est intuitive, innée et pré-scientifique. Dès l'enfance, celle de l'individu mais aussi celle de l'Humanité, l'on se rend compte qu'il fait chaud en été et froid en hiver. En l'état, cette notion est par essence subjective et non objective, au sens philosophique de ces termes. Elle n'est pas fiable non plus, ce que prouve une expérience simple et classique. Je vous propose de la faire chez vous.

Prenez trois bols, dans le premier, mettez de l'eau froide et quelques glaçons, dans le second, de l'eau à température ambiante et dans le dernier de l'eau chaude mais non brûlante (attention : vous devez pouvoir y tremper la main sans risque). Signez une décharge avant l'expérience car je décline toute responsabilité en cas de brûlure ! Alignez les bols dans l'ordre chaud-tiède-froid, mettez la main gauche dans l'eau chaude et la main droite dans l'eau froide et laissez-les y une minute, puis plongez les deux mains dans l'eau tiède ; vous verrez que vos deux mains ne vous « disent » pas la même chose.

Il importe donc de trouver une façon d'objectiviser cette notion de température. L'idée est de trouver une grandeur physique facilement mesurable dépendant de la température. On a vite fixé son choix sur la dilatation des corps, de tiges métalliques dans un premier temps puis de liquides pour lesquels l'effet est plus marqué sous réserve d'une astuce.

Dans le cas d'un liquide, on mesure la dilatation relative de son volume par rapport à celui du contenant, celle-ci est visualisée par l'élévation du niveau dans un tube très fin surmontant un réservoir de section plus grande. Je ne fais pas de dessin, tout le monde a déjà vu un thermomètre ! En négligeant la dilatation du verre, l'explication de l'astuce est simple. Le volume de liquide dans le tube est négligeable par rapport au volume V de celui-ci. Si une élévation de température conduit à une augmentation de volume ΔV du liquide, son élévation dans le tube de section S est $\Delta L = \Delta V/S$ et son élévation relative dans le tube de longueur L est :

$$\frac{\Delta L}{L} = \frac{\Delta V}{SL} = \frac{\Delta V}{V} \frac{V}{SL}$$

d'où :

$$\frac{\frac{\Delta L}{L}}{\frac{\Delta V}{V}} = \frac{V}{SL} \gg 1$$

car SL est le volume du tube négligeable devant V ; on voit bien ainsi l'amplification de variation relative. La dilatation du verre complique les calculs mais ne modifie en rien la nature de cette amplification.

La naissance des premiers thermomètres modernes date du début du XVIIe siècle ; en effet la Renaissance a exhumé la description du thermoscope de HÉRON d'Alexandrie. Dans un premier temps on n'a cherché qu'à mettre en évidence des « degrés de chaleur » (quelque chose comme : très froid, froid, tempéré, chaud, très chaud). Plus tard, on a

cherché à transformer cette approche qualitative en une approche quantitative, c'est-à-dire cherché à mesurer une température, mais le mot « degré » est resté.

Pour ce faire, il faut bien sûr définir une unité et une origine. Ce double choix d'unité et d'origine doit bien sûr reposer sur une définition reproductible que l'on a d'abord cherché dans l'expérience, faute d'avoir une théorie élaborée. Ce qui a permis ce choix objectif a été la mise en évidence de points fixes : la fusion d'un corps pur se fait à une température constante tant que subsistent à la fois du solide et du liquide et avec un thermomètre primitif donné, la réponse est toujours la même si l'on réitère l'expérience jour après jour. A la précision des premiers thermomètres, il en est de même pour l'ébullition d'un corps pur ; on sait désormais qu'il faut donner à la pression de changement d'état une valeur arbitraire mais fixe. Le corps le plus simple à manipuler est l'eau et l'on a choisi comme premiers points fixes la fusion de l'eau et l'ébullition de l'eau (sous pression normale, ajoute-t-on de nos jours).

L'idée est donc de choisir deux points fixes et d'affecter à leurs températures des valeurs simples, puis de décider que la température, par définition, varie de façon affine avec la dilatation du corps.

Il y a eu beaucoup de choix technologiques, chacun concepteur en profitant pour créer sa propre échelle. N'ont survécu dans les mémoires que les trois qui figurent ci-dessous, précédées d'une quatrième citée pour son intérêt dans l'évolution des choix des valeurs des températures des points fixes

- l'échelle de RÖMER (en 1702) où l'eau bout à 60° (RÖMER est astronome et est habitué à compter en minutes et secondes de temps et d'arc) et gèle à $7,5^\circ$ (plus tard il choisit 8°), valeur arbitraire permettant, selon lui, que la température de l'air reste positive même au plus froid de l'hiver danois. Dans cette échelle, l'origine a un caractère très arbitraire.
- l'échelle FAHRENHEIT (en 1717) où l'eau gèle à 32°F (les 8° de RÖMER multipliés par quatre pour que les graduations soient plus fines) et 90°F pour la température corporelle (quatre fois la valeur¹ que prenait RÖMER pour les thermomètres ne montant pas très haut en température) puis 96°F parce que c'est un multiple de 32°F . Dans cette échelle, FAHRENHEIT mesurait que la température d'ébullition de l'eau est de 212°F mais n'en faisait pas un point fixe. De nos jours, cette échelle utilise la fusion et l'ébullition de l'eau comme points fixes et leur donnent comme valeurs 32°F et 212°F .
- l'échelle RÉAUMUR où l'eau gèle à 0°R et bout à 80°R (en 1731)
- l'échelle CELSIUS (ou centésimale) où l'eau gèle à 0°C et bout à 100°C (en 1742)

Dans les pays raisonnables où l'on utilise l'échelle centésimale, si le thermomètre que l'on a choisi (on discutera de ce choix un peu plus loin) a une longueur L_0 à la température de la glace fondante et une longueur L_{100} à la température de l'eau bouillante, le lien entre

1. Le lecteur curieux qui s'est amusé à calculer à quoi correspond les $22,5^\circ$ de RÖMER a trouvé quelque chose d'anormalement bas ; c'est que celui-ci a d'abord fabriqué des thermomètres montant jusqu'à la température d'ébullition de l'eau puis les a abandonnés au profit de thermomètres montant moins haut avant de mesurer des températures corporelles.

longueur L et température θ est, par définition, donné par la relation affine exprimée sous l'une des deux formes suivantes :

$$\theta = 100 \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0}$$
$$L = L_0 + (L_{100} - L_0) \frac{\theta}{100}$$

A l'époque où les échelles thermométriques ont été introduites, on pensait de façon implicite que la température pouvait monter et descendre indéfiniment. Plus tard, on a compris qu'il existait une température plancher en dessous de laquelle on ne pouvait pas descendre et tout naturellement on a pris cette température minimale, devenant ipso facto le *zéro absolu*, comme origine de l'échelle sans toutefois changer le degré CELSIUS comme unité de différence ou de variation de température.

Expérimentalement, le zéro absolu est $-273,15^\circ\text{C}$ et l'on définit donc la *température absolue* T (s'exprime en Kelvin), positive par essence, en fonction de la température CELSIUS θ par $T = \theta + 273,15$. Pour une différence ou variation de température, le Kelvin et le degré CELSIUS sont égaux par construction.

1.b Nécessité de l'équilibre thermique pour la mesure.

Pour ne pas encombrer l'exposé historique, les conditions d'une mesure correcte de température n'ont pas encore été évoquées et il est grand temps de le faire.

Il est essentiel de ne pas perdre de vue la chose suivante :

A priori, un thermomètre ne mesure que sa propre température.

Pour qu'il mesure la température du milieu où il est plongé, il faut que les deux températures soient égales ; on dit alors que l'on a atteint l'*équilibre thermique*. Comme les échanges thermiques sont lents, il faut donc attendre que l'équilibre s'établisse par un mécanisme de conduction thermique, ce que l'on vérifie en s'assurant que la température du thermomètre reste fixe.

Mais il faut rester prudent : il peut y avoir autour du thermomètre une *couche limite* dans laquelle la température n'est pas homogène et il convient de créer une légère agitation pour détruire cette couche limite et homogénéiser la température du milieu par convection forcée.

Et cela ne suffit toujours pas car il existe un mode d'échange thermique par rayonnement qui permet au thermomètre de recevoir de l'énergie d'un corps lointain (le soleil par exemple) différent du milieu où est plongé le thermomètre. Un thermomètre en plein soleil ne peut pas être en équilibre avec l'air ambiant et n'indique que sa température à lui et ne permet aucune déduction sur quoi que ce soit. Voilà pourquoi l'on mesure les températures à l'ombre.

1.c La température du gaz parfait.

Revenons maintenant au problème d'objectivisation de la température. Le choix d'une échelle n'est qu'une étape mais pas la seule : encore faut-il préciser la nature du thermomètre à utiliser.

Imaginons par exemple un thermomètre à alcool et définissons, à partir de sa longueur L une échelle centigrade de température θ , comme ci-dessus, par :

$$\theta = 100 \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0}$$

Imaginons un second thermomètre, à mercure celui-là. Est-ce que sa longueur ℓ varie de façon affine avec la température θ définie par le thermomètre à alcool, c'est-à-dire a-t-on comme ci-dessus :

$$\ell = \ell_0 + (\ell_{100} - \ell_0) \frac{\theta}{100}$$

ou encore :

$$\ell = \ell_0 + (\ell_{100} - \ell_0) \frac{L - L_0}{L_{100} - L_0}$$

c'est à dire que L et ℓ , supposés en équilibre thermique, sont fonction affine l'un de l'autre ?

Le plus simple est encore de faire l'étude expérimentale : dans un milieu dont on fait croître lentement la température, on plonge les deux thermomètres et l'on mesure à intervalles réguliers leurs longueurs, ou ce qui revient au même, leurs indications puis on trace le graphe donnant l'une en fonction de l'autre. Trouve-t-on une droite ? Et bien non. Certes les écarts à l'affinité sont faibles mais pour une définition théorique, c'est rédhibitoire.

Il faut donc trouver à partir de quel matériau l'on peut concevoir un thermomètre de façon fiable et reproductible et se mettre d'accord sur ce choix. Un liquide ne convient guère car la verrerie qui le contient a le défaut de ne pas reprendre exactement son volume initial si on la chauffe puis la refroidit à la température de départ. Un solide peut convenir s'il est homogène, de composition bien précise et sans impuretés ; encore faut-il qu'il ne s'oxyde pas ce qui limite le choix à un métal noble. Et encore, la dilatation à mesurer est extrêmement faible. Mais on a trouvé mieux et plus universel avec l'étude du comportement des gaz.

A la fin du XVIIe siècle, c'est-à-dire au moment de la construction des premiers thermomètres et avant la mise en place d'échelles thermométriques, Robert BOYLE en 1662 puis Edme MARIOTTE montrent qu'à température constante², si l'on fait varier le volume V d'un gaz, sa pression p varie en sens inverse de façon que le produit pV reste constant. C'est la loi de BOYLE, nommée en France loi de BOYLE-MARIOTTE. A ce stade, on savait

2. Vérifier qu'une température est constante ne dépend pas du choix du thermomètre ; on le constate par la fixité de l'indication.

que le produit pV ne dépend (à la précision des mesures de l'époque) que de la température mais pas plus, faute d'avoir de quoi la mesurer, techniquement et même conceptuellement.

Plus tard, les travaux de Jacques CHARLES en 1787 (variation avec la température de la pression à volume constant) et de Louis Joseph GAY-LUSSAC en 1802 (variation avec la température du volume à pression constante) indiquent que le produit pV d'un gaz, quelle que soit sa nature, varie peu à température constante, que sa valeur limite aux basses pressions varie de façon approximativement affine avec les thermomètres existants avec une pente $1/273$ en utilisant l'échelle centésimale. Cette dernière valeur conduira William THOMSON, c'est-à-dire lord KELVIN, à décaler le zéro de l'échelle thermométrique à -273°C , introduisant de facto l'idée du *zéro absolu*³.

Parallèlement, se construit la théorie atomique. En 1789, Antoine LAVOISIER établit que la masse totale se conserve dans une réaction chimique. En 1799, Joseph PROUST montre que les masses des constituants d'un composé chimique sont dans une proportion constante avec la masse totale. En 1803, John DALTON postule l'existence des atomes et commence à mesurer leur masse, non pas absolue, mais en prenant comme unité la masse de l'atome d'hydrogène, le plus léger.

Remarque : comme celle-ci n'a pas été déterminée rapidement, on a pris l'habitude de compter les atomes en prenant comme unité le nombre d'atomes contenus dans un gramme d'hydrogène. Depuis ce nombre d'atomes a été érigé au rang de dimension dans l'analyse dimensionnelle sous le nom de *quantité de matière* et son unité a pris les noms successifs d'*atome-gramme*, de *molécule-gramme* et enfin de *mole*.

Enfin, en 1811, Amedeo AVOGADRO a établi que deux volumes égaux de gaz différents, à température égale et à pression égale, possèdent le même nombre de particules (donc la même quantité de matière n , dirait-on de nos jours). Notons au passage que cela lui a permis de montrer la nature diatomique des principaux corps purs gazeux. De tout ce qui précède, il s'ensuit que la limite aux basses pressions du rapport $\frac{pV}{n}$ ne dépend que de la température en étant approximativement proportionnelle à la température absolue définie par un thermomètre à solide ou à liquide.

Cette propriété a le mérite d'être suffisamment objective et a été choisie pour définir la température dite du gaz parfait. Par définition donc, depuis ce choix la température absolue T est proportionnelle à la limite aux basses pressions du rapport $\frac{pV}{n}$. La constante de proportionnalité R , dite *constante des gaz parfaits*, a été choisie pour conserver un écart de 100° entre les températures de la glace fondante et de l'eau bouillante et donne à la première la valeur de 273 K. On a donc :

$$\lim_{p \rightarrow 0} \frac{pV}{n} = RT$$

qui constitue la *définition* de la température du gaz parfait.

3. Le premier qui en ait eu l'idée est Guillaume AMONTONS en 1702 mais c'est resté sans suite à son époque.

Actuellement, la référence aux 100° de différence entre gel et ébullition de l'eau a été abandonnée au profit d'une échelle à un seul point fixe (ce que permet l'existence d'un zéro absolu) et qui est la température du point triple de l'eau (voir chapitre E-V) qui ne dépend pas de la pression puisque ce point a une pression bien déterminée, soit exactement $273,16\text{ K}$ par définition du Kelvin.

Remarque : la relation de CLAPEYRON qui sera étudiée en son temps (voir chapitre E-V) montre que la différence de température entre le point triple de l'eau et celle de la fusion de la glace à pression normale est infime, environ un centième de degré.

Autre remarque : depuis, pour mesurer la température, on se fonde parfois sur d'autres grandeurs physiques qui en dépendent, par exemple l'effet de thermocouple électrique, après calibrage, c'est-à-dire l'étude expérimentale de la variation de cette grandeur avec la température *du gaz parfait*

1.d Température thermodynamique.

Les travaux de Joseph BLACK, de Joseph FOURIER, de Sadi CARNOT, de James JOULE, etc. de la fin du XVIIIe siècle à la moitié du XIXe, dont nous parlerons un peu plus loin, mirent en place la thermodynamique classique telle qu'on l'enseigne actuellement ainsi que le modèle du gaz parfait (voir dans la suite du cours de thermodynamique).

La suite de ce paragraphe nécessite une maîtrise minimale du cours de thermodynamique classique, en particulier du chapitre E-IV qui traite du second principe.

Le second principe, dans l'axiomatique de la thermodynamique classique, affirme qu'il existe une fonction d'état extensive, l'entropie, notée S et une échelle de température dite *température thermodynamique* telle que l'entropie d'un système recevant une chaleur δQ d'une source de chaleur de température T_e varie au moins de $\delta Q/T_e$, ce que l'on formule sous l'une des formes équivalentes :

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T_e} \quad \text{ou} \quad dS = \frac{\delta Q}{T_e} + dS_{\text{créée}} \quad \text{avec} \quad dS_{\text{créée}} \geq 0$$

l'égalité étant acquise pour une transformation réversible.

On en déduit que dans une transformation élémentaire, réversible ou non, d'un fluide homogène, son énergie interne varie de :

$$dU = -p dV + T dS$$

L'énergie interne d'un gaz parfait ne dépend, par définition du modèle, ne dépend que de la température, soit $U(T)$ dont la différentielle est donc $dU = \frac{dU}{dT} dT$ où l'on note $C_v(T) = \frac{dU}{dT}$, d'où $dU = C_v(T) dT$. En confrontant avec ce qui précède, l'on en déduit :

$$C_v(T) dT = -p dV + T dS$$

$$dS = \frac{C_v(T)}{T} dT + \frac{p}{T} dV$$

Par ailleurs, le modèle du gaz parfait, dans une axiomatique minimale, indique en outre que le produit pV ne dépend lui aussi que de la température ; notons $pV = f(T)$ que nous reportons dans le résultat précédent, soit :

$$dS = \frac{C_v(T)}{T} dT + \frac{f(T)}{TV} dV$$

ce qui permet, par identification avec la définition mathématique de la différentielle, soit en notation de physicien $dS = \frac{\partial S}{\partial T}|_V dT + \frac{\partial S}{\partial V}|_T dV$, d'affirmer que :

$$\frac{\partial S}{\partial T}|_V = \frac{C_v(T)}{T} \quad \text{et} \quad \frac{\partial S}{\partial V}|_T = \frac{f(T)}{TV}$$

L'utilisation, récurrente en thermodynamique classique, du théorème de SCHWARTZ sur les dérivées partielles secondes croisées conduit à :

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} &= \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} \\ \frac{\partial}{\partial V}|_T \left(\frac{C_v(T)}{T} \right) &= \frac{\partial}{\partial T}|_V \left(\frac{f(T)}{TV} \right) \\ 0 &= \frac{\partial}{\partial T}|_V \left(\frac{f(T)}{TV} \right) \\ 0 &= \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial T}|_V \left(\frac{f(T)}{T} \right) \\ \frac{d}{dT} \left(\frac{f(T)}{T} \right) &= 0 \\ \frac{f(T)}{T} &= Cte \end{aligned}$$

L'extensivité du volume donc du produit $pV = f(T)$ permet en outre de poursuivre jusque :

$$\begin{aligned} \frac{f(T)}{nT} &= Cte \\ pV = f(T) &= Cte \cdot nT \end{aligned}$$

Si l'on note Θ l'échelle de température du gaz parfait, définie dans le paragraphe précédent et historiquement avant le choix de l'échelle thermodynamique, on a :

$$pV = nR\Theta$$

En confrontant les résultats Θ et T sont proportionnelles et si, dans les deux échelles, on donne la même valeur à la température du point triple de l'eau, alors la constante de proportionnalité est égale à l'unité et les deux échelles s'identifient.

1.e La température en thermodynamique statistique.

Le gros reproche théorique que l'on peut émettre au sujet du second principe dans l'axiomatique classique est double. D'une part, il introduit deux grandeurs (S et T) avec une seule relation et d'autre part, il ne donne aucune signification à l'entropie et oblige à manipuler un concept vide de sens. La quête de sens est la seule activité humaine qui vaille et nous allons donc chercher en thermodynamique statistique un sens à l'entropie et, partant, un sens à la température.

La suite de ce paragraphe nécessite une maîtrise minimale du cours de thermodynamique statistique (chapitre E-VIII). Les « on rappelle que » seront donc « musclés ».

Imaginons un système énergétiquement isolé (c'est le modèle *microcanonique*) ; il a donc une énergie U constante et, puisqu'il ne n'échange pas de travail avec l'extérieur, son volume V est constant (pensons à $\delta W = -p dV$). Pour un système monophasé, la donnée de U et de V définit totalement son état au sens macroscopique de ce terme (on dira *état* ou *état macroscopique*). Par contre au niveau microscopique, cet état peut être réalisé de multiples façons possibles relativement à la position et la vitesse de ses composants et il l'est de fait à cause de l'agitation thermique. Chaque façon de réaliser, de façon microscopique, l'état macroscopique d'énergie U et de volume V est appelé *complexion* ou *état microscopique*.

La position et la vitesse de chaque particule peut varier de façon continue et le nombre de complexions semble infini (avec ce que les mathématiciens appellent la *puissance de l'infini* comme l'ensemble des réels et non un infini *dénombrable* comme l'ensemble des entiers). Il n'en n'est rien ; la mécanique quantique se marie harmonieusement avec la thermodynamique statistique. Si l'on se limite à une approche unidirectionnelle pour expliquer simplement, la formule d'incertitude d'HEISENBERG affirme que le produit de l'écart-type sur la position et de celui sur la quantité de mouvement est au moins \hbar , ce qui divise l'espace des phases (x en abscisse et p_x en ordonnée) en cellules de surface \hbar . Ceci suffit à rendre dénombrable le nombre de complexions et même fini car la donnée de V donne une limite à x et celle de U à p_x .

L'une des formes équivalentes de la définition de l'*entropie statistique* dans le modèle microcanonique est la suivante, où Ω désigne le nombre de complexions dans lesquelles peut se réaliser l'état du système :

$$S(U, V) = k_B \ln \Omega(U, V)$$

où k_B est la constante de BOLTZMANN qui pourrait être totalement arbitraire mais qui sera choisie de façon à donner les mêmes résultats que la thermodynamique classique, on se penchera là-dessus un peu plus tard.

Ces rappels ayant été exposés, partageons par la pensée le système en deux sous-systèmes l'un de volume v et d'énergie u , l'autre de volume $v' = V - v$ et d'énergie $u' = U - u$. Si l'on fixe la valeur de v et u , on définit une partition de V en v/v' et de U en u/u' réalisée par un certain nombre de complexions et auquel on peut donner, en

inventant la notation, une entropie $S(u/u', v/v') = k_B \ln \Omega(u/u', v/v')$. Le premier sous-système a, par définition, une entropie $S(u, v) = k_B \ln \Omega(u, v)$ et le second une entropie $S(u', v') = k_B \ln \Omega(u', v')$.

Si l'on prend une complexion quelconque du premier sous-système et une complexion quelconque du second, on obtient une complexion de la partition ; on se convainc assez rapidement qu'il en résulte que :

$$\Omega(u/u', v/v') = \Omega(u, v) \Omega(u', v')$$

d'où :

$$S(u/u', v/v') = S(u, v) + S(u', v')$$

L'hypothèse microcanonique est que toutes les complexions de l'état du système isolé sont équiprobables ; donc la partition la plus probable est celle qui est réalisée par le plus grand nombre de complexions donc qui a la plus grande entropie. Dès que le système a un grand nombre de particules, la loi des grands nombres, qui indique que l'écart-type relatif varie comme l'inverse de la racine carrée de ce nombre, conduit à affirmer que l'état le plus probable est l'état que l'on observe, a un écart-type ridiculement petit près.

L'entropie est maximale si sa différentielle est nulle, on a donc :

$$0 = dS(u/u', v/v') = dS(u, v) + dS(u', v')$$

$$0 = \left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial U} \right|_V du + \left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial V} \right|_U dv + \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial U} \right|_V du' + \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial V} \right|_U dv'$$

Or $u' = U - u$, d'où, puisque U est constant, $du' = -du$ et de même $dv' = -dv$; on en déduit :

$$0 = \left(\left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial U} \right|_V - \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial U} \right|_V \right) du + \left(\left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial V} \right|_U - \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial V} \right|_U \right) dv$$

Une différentielle est nulle si ses coefficients sont nuls, soit :

$$\left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial U} \right|_V = \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial U} \right|_V \quad \text{et} \quad \left. \frac{\partial S(u, v)}{\partial V} \right|_U = \left. \frac{\partial S(u', v')}{\partial V} \right|_U$$

L'équilibre, au sens statistique, correspond donc à l'égalité entre les deux sous-systèmes des dérivées partielles de l'entropie statistique. Par analogie avec la thermodynamique classique pour laquelle $dU = -p dV + T dS$ donc $dS = dU/T + p dV/T$ d'où $\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V = 1/T$ et $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U = p/T$, on définit la température statistique T et la pression statistique p les fonctions de l'énergie et du volume définies, à partir de l'entropie statistique, par

$$\frac{1}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_V \quad \text{et} \quad \frac{p}{T} = \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_U$$

et l'équilibre statistique se traduit donc, comme en thermodynamique classique, par l'égalité des températures et des pressions des deux sous-systèmes.

Cela est satisfaisant car cette théorie définit — enfin — l'entropie et aussi la température. Mais reste à prouver que cette construction intellectuelle, l'une des plus belles qui soient à mon sens, définit bien les mêmes grandeurs que la mécanique classique.

Dans les deux théories $dS = dU/T + p dV/T$ et, par ailleurs, U et V y ont le même sens. Il suffit donc que d'une part $1/T$ d'autre part p/T aient le même sens dans les deux théories pour que S aussi. En fait, il suffit que T ait le même sens dans les deux théories, le théorème de SCHWARTZ fera le reste du travail; c'est peut-être un peu délicat mais détailler l'explication sortirait trop du domaine du physicien. Démontrer que la température thermodynamique s'identifie avec la température du gaz parfait serait donc le comble du bonheur.

1.f Identité de la température statistique et de la température du gaz parfait.

Ce paragraphe peut être sauté si l'on n'a pas encore relu son cours de thermodynamique statistique (chapitre E-VIII). Il faut ici utiliser le modèle canonique bien plus efficace que le modèle micro-canonique. Rappelons-en les concepts et les résultats essentiels à la compréhension du paragraphe :

- Pour un système en contact avec un thermostat à la température thermodynamique T et dont les complexions, indexés par la lettre i , ont l'énergie W_i , on appelle fonction de partition la grandeur définie par

$$Z = \sum_i e^{-\frac{W_i}{k_B T}}$$

- Variante : si l'on somme non plus sur les complexions mais sur les énergies, indexées par la lettre j , la fonction de partition devient tout naturellement, en appelant n_j le nombre de complexions d'énergie W_j :

$$Z = \sum_j n_j e^{-\frac{W_j}{k_B T}}$$

- L'énergie libre se calcule par :

$$F = -k_B T \ln Z$$

- L'entropie se calcule par :

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}$$

- L'énergie se calcule par :

$$U = F + T S$$

- Comme en thermodynamique classique

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T$$

- Si le système est formé de N sous systèmes identiques et sans interaction (ou avec une interaction négligeable) chacun ayant une fonction de partition z , la fonction de partition Z du système se factorise en

$$Z = z^N$$

C'est le cas d'un gaz parfait à N molécules.

- Dans le cas où l'énergie d'un sous-système élémentaire varie de façon continue, on introduit une discrétisation dans l'espace des phases à six dimensions, trois pour la position et trois pour la quantité de mouvement, en *cellules* d'hypervolume arbitraire dans un premier temps de l'histoire des sciences, identifiée ensuite à \hbar^3 avec l'apport des idées quantiques, en l'occurrence des relations d'incertitude d'HEISENBERG.

Appliquons tout ceci à un gaz parfait monoatomique dont les N atomes occupent un volume V . Exprimée en fonction de la quantité de mouvement, l'énergie d'un atome s'écrit avec $p = m v$:

$$W = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2m} p^2$$

Puisque p peut varier continûment, comptons le nombre de cellules dn correspondant à une énergie comprise entre $p^2/2m$ et $(p + dp)^2/2m$. Il suffit de diviser par \hbar^3 le volume correspondant dans l'espace des phases de coordonnées x, y, z, p_x, p_y, p_z , soit :

$$dn = \frac{1}{\hbar^3} \iiint_V \iiint_{p < \sqrt{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2} < p + dp} dx dy dz dp_x dp_y dp_z$$

où l'intégrale sur x, y et z donne V et celle sur p_x, p_y et p_z donne le volume compris entre une sphère de rayon p et une de rayon $p + dp$, soit le produit de l'épaisseur dp par la surface de la sphère de rayon p , c'est-à-dire $4 \pi p^2$. Finalement :

$$dn = \frac{4 \pi V}{\hbar^3} p^2 dp$$

Dans le passage au continu, la formule $z = \sum_j n_j e^{-\frac{W_j}{k_B T}}$ s'adapte en :

$$z = \int_{p=0}^{p=\infty} dn e^{-\frac{W(p)}{k_B T}} = \int_0^\infty \frac{4 \pi V}{\hbar^3} p^2 e^{-\frac{p^2}{2 m k_B T}} dp$$

Comme d'habitude, on tente soit avec l'esprit mathématicien de se ramener à une forme plus canonique, soit, et c'est bien meilleur, avec l'esprit physicien d'introduire une

grandeur non dimensionnée (et l'on rappelle que l'argument d'une exponentielle est non dimensionné), en l'occurrence l'on pose :

$$u^2 = \frac{p^2}{2m k_B T}$$

$$p = u \sqrt{2m k_B T}$$

$$dp = du \sqrt{2m k_B T}$$

d'où l'on déduit :

$$z = \frac{4\pi (2m k_B)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} V T^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du$$

Pour la suite, on a le choix entre l'attitude pragmatique consistant à dire que $\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du$ est une constante ne dépendant d'aucun paramètre donc une constante mathématique universelle dont il importe guère de connaître la valeur et à laquelle on donne un nom arbitraire, α par exemple, soit d'utiliser une intégration par parties et d'utiliser un résultat connu (l'intégrale d'une fonction gaussienne)

$$\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du = \int_0^\infty \left(-\frac{u}{2}\right) (-2u e^{-u^2} du) = \int_0^\infty \left(-\frac{u}{2}\right) d(e^{-u^2})$$

$$\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du = \left[-\frac{u}{2} e^{-u^2}\right]_0^\infty - \int_0^\infty e^{-u^2} d\left(-\frac{u}{2}\right)$$

$$\int_0^\infty u^2 e^{-u^2} du = 0 + \frac{1}{2} \int_0^\infty e^{-u^2} du = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

d'où :

$$z = \frac{2(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3} V T^{\frac{3}{2}}$$

Pour le système à N atomes et en posant $K = \frac{2(2\pi m k_B)^{\frac{3}{2}}}{\hbar^3}$ qui est une constante, on a successivement :

$$Z = z^N$$

$$F = -k_B T \ln Z = -N k_B T \ln z = -N k_B T (\ln K + \ln V + \frac{3}{2} \ln T)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B (\ln K + \ln V + \frac{3}{2} \ln T) + N k_B T \left(\frac{3}{2T}\right)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = N k_B (\ln K + \ln V + \frac{3}{2} \ln T) + \frac{3}{2} N k_B$$

$$U = F + T S = \frac{3}{2} N k_B T$$

Or en thermodynamique classique, en appelant Θ la température du gaz parfait, on sait que l'énergie interne du gaz parfait monoatomique est $U = \frac{3}{2} n R \Theta$ où $n = \frac{N}{N_A}$ est la quantité de matière, N_A désignant le nombre d'AVOGADRO. Les deux températures s'identifient donc si $k_B = \frac{R}{N_A}$

Remarque : pour nous conforter dans cette conclusion, calculons la pression par :

$$p = - \left. \frac{\partial F}{\partial V} \right|_T = N k_B T \frac{1}{V}$$

et l'on retrouve bien :

$$pV = N k_B T = n R T$$

1.g En guise de conclusion.

On a vu comment, au cours du temps, en poursuivant l'objectif de donner à la notion de température une définition objective et universelle, on est passé d'une définition expérimentale, améliorée par le choix le plus pertinent de la grandeur mesurée de référence (le produit pV du gaz parfait avec l'inconvénient qu'un gaz parfait n'existe pas sauf comme comportement limite d'un gaz réel aux basses pressions), à une définition axiomatique qui s'affranchit de la nécessité de lier la température à une grandeur à mesurer.

2 Echanges thermiques : l'évolution des idées.

2.a Le fluide calorique.

Citons sans nous y étendre le passage d'une conception antique où existaient deux principes opposés et distincts, le chaud et le froid, à celle où le froid traduit l'absence du principe « chaud », comme l'obscurité conçue comme principe opposé à la lumière a été remplacée par l'absence de lumière.

Jusqu'au XVIIIe siècle, un corps plus ou moins chaud est un corps qui contenait à un degré plus ou moins élevé un fluide de nature indéterminée, le *fluide calorique* ou le *calorique* tout court.

Ce fluide était conçu comme une espèce⁴ de gaz impalpable, imprégnant la matière entre ses atomes. La dilatation des corps chauds s'expliquait aisément : le calorique écartait les atomes en s'insinuant entre eux en plus grande quantité.

Les échanges thermiques s'expliquaient en disant que le calorique était un fluide s'écoulant des corps qui en contenaient beaucoup, chauds donc, vers ceux qui en contenaient moins, froids donc, jusqu'à arriver à un même degré de température dans les deux corps. Une vision du genre vases communicants en quelque sorte.

4. Adapter le genre, masculin ou féminin, de « espèce de » au complément qui suit est fautif.

2.b La calorimétrie d'échange.

Au début du XVIIIe siècle, on commence de façon très marginale à mesurer la température d'équilibre atteinte en mettant en contact un corps chaud et un corps froid avec l'a priori de trouver une loi de conservation. La température finale atteinte lorsqu'on prend deux masses égales d'eau, l'une chaude, l'autre froide, est la moyenne des températures initiales, ce qui va dans le sens de la conservation de la somme des températures. Mais ce résultat n'est pas confirmé si l'on prend deux masses d'eau différentes ou deux masses égales de liquides différents.

C'est Joseph BLACK (1728–1799) qui prend le premier conscience de la distinction entre ce que nous appelons maintenant température et chaleur et entreprend toute une série d'expériences quantitatives. Par contre, faute d'avoir entrevu l'équivalence entre travail et chaleur, il se place dans un contexte de conservation de la chaleur totale... et il la trouve ! Forcément : il travaille avec des liquides et des solides, quasiment incompressibles donc sans échange mécanique possible.

Dans la suite de ce paragraphe et dans le suivant, on supposera tacitement qu'on travaille à pression constante, celle de l'atmosphère et uniquement avec des corps incompressibles, liquides ou solides donc. Quand la conservation de la chaleur sera évoquée, dans un contexte historique, il s'agira en fait de la conservation de l'enthalpie. Pour plus de détails voir le chapitre E-III.

Lui et ses successeurs mettent en place les notions que nous utilisons encore de nos jours, à ceci près que la grandeur échangée n'est plus la chaleur mais l'enthalpie. La chaleur Q que reçoit ou perd, avec un convention algébrique, un corps de masse m qui s'échauffe ou se refroidit d'une température T_1 à une température T_2 est proportionnelle au produit $m(T_2 - T_1)$ et la constante de proportionnalité, notée c , dépend du matériau utilisé, on l'appelle *chaleur massique*⁵. On note donc :

$$Q = m c (T_2 - T_1)$$

L'expérience-type qui permet d'une part de vérifier ce modèle, d'autre part de mesurer les chaleurs massiques est une expérience de mélange. Dans une enceinte thermiquement isolée, un *calorimètre*⁶, l'on mélange une masse m_1 d'un corps de chaleur massique c_1 à la température T_1 et une masse m_2 d'un corps de chaleur massique c_2 à la température T_2 , on attend la mise en équilibre thermique et l'on mesure la température finale T_f . Dans l'hypothèse d'une loi de conservation la chaleur reçue par l'un est perdue par l'autre, d'où la relation qu'on peut formuler des deux façons suivantes :

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) = -m_2 c_2 (T_f - T_2)$$

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0$$

5. En fait, cette chaleur massique varie légèrement avec la température; on a ici choisi de ne pas compliquer l'exposé, essentiellement historique.

6. Je prends sur moi de faire l'impasse sur la conception des calorimètres ainsi que sur les techniques d'évaluation des fuites thermiques.

Une fois établie la pertinence de cette vision des choses par son adéquation aux résultats expérimentaux, que peut-on en déduire comme mesure ? Pas les masses, on sait les mesurer depuis bien longtemps, avant même la naissance de la physique, vraisemblablement à la naissance du commerce. Pas non plus les températures, on vient d'inventer le thermomètre et les échelles de températures. Donc les chaleurs massiques ? Pas exactement, plutôt le rapport de chaleurs massiques par :

$$m_1 c_1 (T_f - T_1) + m_2 c_2 (T_f - T_2) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{c_2}{c_1} = -\frac{m_1 (T_f - T_1)}{m_2 (T_f - T_2)}$$

Ce rapport *pourrait* être appelée chaleur massique relative du matériau 1 par rapport au matériau 2.

Si l'on connaît tous les rapports deux à deux des chaleurs massiques d'une centaine de matériaux, il suffit de connaître, de façon absolue et non plus relative, *un seul* d'entre eux pour connaître tous les autres de façon absolue. Malheureusement à l'époque, faute d'avoir compris la nature énergétique de la chaleur, on ne connaissait de la chaleur que la relation de base $Q = m c (T_2 - T_1)$ indiquée plus haut. Cette unique relation contient deux grandeurs définies, la masse et la température, et deux non définies, la chaleur et la chaleur massique. Et malheureusement, on ne peut pas honnêtement définir en même temps deux grandeurs avec une seule relation.

N'empêche que la relation en question est expérimentalement avérée et que la donnée d'une chaleur massique d'un unique matériau permet de connaître tous les autres et, partant, toutes les chaleurs échangées. On troque donc l'honnêteté contre le pragmatisme et l'on prend comme étalon de chaleur massique celui de corps le plus courant et le plus aisé à manipuler : l'eau. Peu après l'avènement du système métrique à la fin du XVIIIe siècle, où l'unité de masse est le gramme et celle de température le degré centigrade ; on définira donc la *calorie* (symbole : cal) comme la chaleur élevant la température d'un gramme d'eau de un degré centigrade, ce qui revient à choisir c_{eau} égale à une calorie par gramme et par degré.

Bien sûr the British Thermal Unit (BTU) élève la température d'une livre d'eau (453,6 g)⁷ de un degré Fahrenheit (5/9 de degré centigrade) ce qui la met à 252 calories.

Ultérieurement, quand l'unité de masse est devenue le kilogramme, la calorie fut souvent rebaptisée *petite calorie* et la *grande calorie* (ou plus naturellement kilocalorie, de symbole kcal) éleva la température d'un kilogramme d'eau de un degré centigrade et valut donc mille petites calories. La calorie des biologistes et des diététiciens, celle qui figurait il y a peu encore, avant d'y redevenir la kilocalorie, sur les emballages de produits alimentaires, est la grande calorie.

Entre les deux et transitoirement, la tonne a été l'unité de masse et la *thermie* (symbole : th) a élevé la température d'une tonne d'eau de un degré ; ce qui fait que la grande calorie s'appelle parfois aussi la *millithermie* (symbole : mth). Il y a peu de temps encore, la

7. Leur (4 lettres) livre (5 lettres) est (3 lettres) légère (6 lettres)! En effet la nôtre pèse 500g.

puissance des chaudières était donnée par les constructeurs non en kilowatt mais en thermie par heure (on donnera l'équivalence un peu plus loin).

2.c Calorimétrie et changement d'état.

Bien que ce point ne soit pas essentiel dans le cheminement des idées concernant la chaleur, il est important de signaler que les travaux de Joseph BLACK ont surtout porté sur les changements d'état et la mise en évidence de la proportionnalité entre chaleur δQ reçue et masse δm qui change d'état, la constante de proportionnalité, traditionnellement notée L , est appelée *chaleur latente* de sorte que :

$$\delta Q = L \delta m$$

L'expérience standard consiste à introduire un glaçon de masse m à la température $T_0 = 0^\circ\text{C}$ de fusion de la glace dans une masse M d'eau de température T_1 contenue dans un calorimètre. Si M est assez grand devant m , le glaçon fond totalement et la température finale est notée T_f . L'eau, de chaleur massique c , a perdu une chaleur $M c (T_1 - T_f)$ et le glaçon a reçu une chaleur $m L$ pour fondre puis, devenu eau, une chaleur $m c (T_f - T_0)$ pour parvenir à la température d'équilibre ; la conservation de la chaleur s'écrit :

$$M c (T_1 - T_f) = m L + m c (T_f - T_0)$$

ce qui permet la mesure expérimentale de L .

2.d L'expérience de JOULE-MAYER.

Les travaux de Sadi CARNOT (1796-1832) en 1824 sur les machines thermiques qui devaient conduire, tout le monde sait cela, au second principe de la thermodynamique, contenaient aussi de façon implicite l'équivalence entre travail et énergie, c'est-à-dire le premier principe de la thermodynamique.

Robert MAYER, à la suite de ses travaux sur les gaz, a été, semble-t-il, le premier qui affirmât cette équivalence et qui donnât, en 1842, une valeur numérique à l'équivalent mécanique de la calorie.

Entre 1842 et 1849, l'expérience connue sous le nom de JOULE-MAYER, dont la figure 1 p. 20 montre la version initiale, vise à affiner cette mesure.

Un lourde masse est remontée lentement grâce à la manivelle puis lâchée sans vitesse initiale ; elle entraîne dans sa chute le mouvement rotatif de pales tournant dans un liquide visqueux. La viscosité d'une part stabilise rapidement la vitesse de chute et d'autre part chauffe le liquide. L'énergie potentielle initiale se convertit en énergie cinétique en fin d'expérience (lorsque la masse arrive en bas) et en énergie calorifique d'échauffement. Diverses améliorations ont été apportées pour améliorer la conversion d'énergie mécanique en

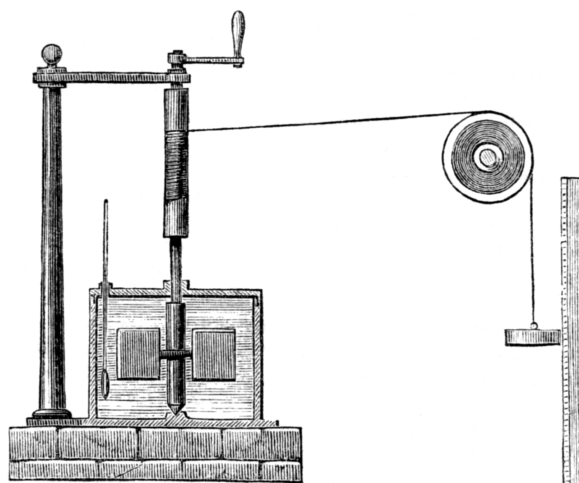


FIGURE 1 – Expérience de Joule-Mayer.

énergie calorique et aussi pour évaluer l'énergie cinétique finale ; les décrire nous mènerait trop loin.

En 1840, le même James JOULE, découvrait la loi qui porte son nom concernant la chaleur dégagée par un récepteur (au sens électrocinétique du terme) par le biais de la mesure de l'élévation de température d'un liquide dans lequel on a immergé un conducteur parcouru par un courant. De nos jours, l'effet JOULE étant validé, cette même mesure donne accès, directement en unités mécaniques, aux grandeurs caloriques (chaleurs massiques et latentes).

Après tout cela, le fluide calorique était devenue une notion obsolète.

La valeur actuellement admise de l'équivalent mécanique de la calorie, traditionnellement noté J est de 4,184 joules ; ce qui veut dire, en relisant ce qui précède, que la chaleur massique de l'eau a été mesurée à $4,184 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Désormais les échanges thermiques sont mesurés en joules et les puissances thermiques en watts car il est passé dans les mœurs que la chaleur est une forme d'énergie et non un hypothétique fluide impalpable. Mais il faut dire qu'il y a encore peu de temps, le premier principe de la thermodynamique s'écrivait ainsi :

$$\Delta U = W + JQ$$

avec W en joules, Q en calorie et $J = 4,18 \text{ J} \cdot \text{cal}^{-1}$, avec de façon sous-jacente des dimensions différentes pour le travail et la chaleur et une constante universelle dimensionnée J . Cette présentation figure encore dans un célèbre ouvrage de référence paru dans les années 1950 et n'a disparu des livres de cours qu'à partir de 1970 !

Remarque pour tenir une promesse antérieure : une thermie par heure, c'est 10^6 cal en 3600 s soit une puissance de $\frac{4,184 \times 10^6}{3600} = 1,16 \cdot 10^3 \text{ W} = 1,16 \text{ kW}$.