

# Température

## I Notion intuitive

### Expérience 1 :

Faites l'expérience de chauffer de l'eau jusqu'au début de l'ébullition et versez la dans un verre tandis que dans un autre verre, vous versez de l'eau prélevée au robinet d'eau froide. Plongez un index dans chaque verre. La sensation n'est pas la même et vous pousse à retirer rapidement l'index du verre d'eau chaude.

La notion de chaud et de froid est donc une notion qui se révèle naturellement à nous, par l'intermédiaire de notre sens du toucher. Des influx nerveux sont envoyés au cerveau depuis la zone concernée par le toucher, lequel les traduit en termes de sensation de chaleur : « C'est chaud », « c'est tiède », « c'est froid » avec toutes les graduations possibles, ce que nous appelons température.

Toutefois, notre sens du toucher peut prêter à confusion en matière de température, comme le montre l'expérience 2.

### Expérience 2 :

Prenez trois verres. Introduisez-y de l'eau venant d'une même source, par exemple de l'eau d'une bouteille laissée à température ambiante d'une pièce chauffée. Dans un des verres mettez des glaçons et attendez que ceux-ci fondent un peu (de moitié par exemple).

Plongez alors votre index de la main droite dans le verre où il y a les glaçons et laissez le une minute, puis ressortez-le et plongez vos deux index, en même temps dans les deux autres verres, un index dans chaque verre. Vous devriez avoir une sensation différente et désigner

le verre où il y a votre index droit comme le plus chaud, alors que les deux verres sont à la même température.

C'est l'inconvénient de vos capteurs sensoriels, qui s'adaptent à l'intensité des stimuli reçus, comme lorsque, venant de l'extérieur, où une vive lumière vous éblouit et que vous rentrez dans une pièce sombre. Il vous faut un temps d'adaptation pour que vos yeux retrouvent une sensibilité leur permettant de distinguer les objets de la pièce.

Ces inconvénients font que l'être humain n'est pas un instrument fiable de mesure de la température. Il a donc fallu inventer de tels instruments qualifiés de **thermomètres**.

## **II Mercure et température**

Si l'être humain n'est pas un thermomètre fiable, nous allons voir que le mercure, aux températures habituelles, l'est. Le principe repose sur le fait que les métaux sont de très bons conducteurs de la chaleur et qu'ils montent très vite en température, sous l'action d'un chauffage (mettez une plaque de métal au soleil et vous verrez). Le problème est qu'aux températures habituelles, les métaux sont tous à l'état solide sauf le mercure, qui lui, est à l'état liquide.

### **Expérience 1 :**

Dans un tube de verre, versez du mercure et chauffez la base du tube. Le niveau du mercure monte dans le tube, donc le mercure se dilate. Sa masse volumique varie avec la température, la pression restant inchangée.

### **Expérience 2 :**

Reprenant le tube de verre contenant du mercure, plongeons-le dans un verre où il y a des glaçons en présence d'eau liquide. Nous constatons que le niveau du mercure descend et reste stable tant qu'il y a présence d'eau liquide et de glace. Puis une fois, toute la glace fondue, il remonte lentement à son niveau initial.

### Expérience 3 :

Le même genre d'expérience peut être fait en plongeant le tube dans une casserole, où l'eau bout. Le niveau du mercure commence par monter rapidement, puis se stabilise, tant qu'il y a de l'eau liquide et des bulles de vapeur.

### Expérience 4 :

Enfin, serrez le tube complètement entre vos mains, là encore le niveau du Mercure monte et se stabilise.

### Conclusion des observations :

La hauteur de mercure dans un tube de verre mis en contact étroit avec un corps, est une grandeur permettant de mesurer la température de ce corps. Une telle grandeur est qualifiée de **grandeur thermométrique**.

## **III Echelle centésimale de température**

Les expériences décrites précédemment conduisent à l'élaboration d'une échelle dite **échelle centésimale** (ou centigrade) de température. Elle consiste, pour un usage dans des conditions de pression atmosphérique normales, à porter la graduation 0 sur le niveau de mercure dans le tube, lorsque ce dernier est plongé dans un milieu où l'eau liquide et la glace coexistent, et la graduation 100, lorsqu'il est plongé dans un milieu où l'eau liquide coexiste avec des bulles de vapeur en son sein.

La mesure de la température centésimale, pour un niveau de mercure intermédiaire, par exemple lorsqu'il est enserré entre deux mains, sera alors obtenue en créant une échelle régulière de graduations entre 0 et 100 sur le tube et en lisant la graduation concernée.

## **IV température et équilibre thermodynamique**

### **Expérience 1 :**

Plongeons un thermomètre à mercure dans un grand récipient rempli d'eau qui séjourne dans une pièce. Le niveau de mercure se stabilise alors sur une graduation. Déplaçons le thermomètre en un autre point du récipient. Le niveau de mercure ne change pas. Il en est de même si nous plongeons le thermomètre plus ou moins profondément. Le système formé par l'eau qui est dans le récipient est dit à **l'équilibre thermodynamique**. Cet équilibre est caractérisé précisément par le niveau de mercure, dont la graduation indique la température.

Nous retiendrons ainsi :

**Un système en équilibre thermodynamique est caractérisé par une grandeur appelée température, laquelle est uniforme en tout point.**

### **Expérience 2 :**

Plongeons maintenant un thermomètre à mercure dans de l'eau liquide en présence de glace. Le niveau de mercure se stabilise sur la graduation 0. Nous pouvons vérifier que ce niveau ne bouge pas en déplaçant le thermomètre dans le récipient contenant l'eau glacée.

Attendons que la glace fonde totalement, le niveau de mercure commence alors à remonter très doucement, l'eau se réchauffant au contact de l'air ambiant. Promenons le thermomètre en différents points à un instant donné. Nous constatons que la température de l'eau est quasiment la même en tous points. L'eau du récipient passe à des états d'équilibre successifs différents jusqu'à se stabiliser à une température donnée, celle de l'air ambiant.

### **Expérience 3 :**

Mettons de l'eau du robinet dans un premier récipient métallique et de l'eau bouillie dans un second. Introduisons les deux récipients dans une enceinte calorifugée en mettant les deux récipients en contact et en mettant dans chacun un thermomètre à mercure.

Nous observons que les deux thermomètres indiquent au début de l'expérience des températures centésimales différentes, 100 pour celui où il y a l'eau chaude et 15 par exemple, pour celui où il y a l'eau du robinet.

Peu à peu, nous observons que la température de l'eau froide monte tandis que celle de l'eau chaude descend, jusqu'à ce que les deux températures soient égales et se stabilisent à cette valeur.

Nous en déduisons :

**Deux systèmes initialement en équilibre thermodynamique, de températures respectives  $T_1$  et  $T_2$  avec  $T_1 > T_2$ , tendent, par mise en contact, vers un équilibre thermodynamique où ils ont une même température intermédiaire  $T_1 < T < T_2$**

## V Chaleur et température

Chaleur et température sont deux concepts qu'il ne faut pas confondre en physique. La température d'un corps traduit le fait qu'il soit « plus ou moins chaud ou froid ».

L'expérience précédente de mise en contact de deux corps de températures initiales différentes, amène à penser que le corps le plus chaud, s'étant refroidi, a perdu quelque chose que l'on appelle de la chaleur, et que le corps qui s'est réchauffé, a gagné quelque chose, la chaleur précisément perdue par le premier.

Nous retiendrons donc dans un premier temps :

**La chaleur est un transfert de ce que nous appellerons énergie d'un corps « chaud » (de température plus élevée) à un corps « plus froid » (de température moins élevée).**

Reste le problème de la mesure de cette chaleur qui sera abordée avec le principe d'équivalence travail-chaleur, qui va la relier à la notion de travail mécanique.

## **V Principe d'équivalence travail-chaleur**

Nous savons tous que pour augmenter la température d'un corps, il suffit de le chauffer, ce qui s'obtient en le mettant au contact d'un système plus chaud que lui, les flammes d'un feu par exemple, qui ne sont que de l'air chauffé émettant un rayonnement lumineux intense, ou bien la plaque de cuisson chauffée par une résistance électrique.

Par définition, la **calorie** a été définie comme étant la chaleur transférée à un gramme d'eau liquide pour l'élever d'un degré centésimal sous pression atmosphérique normale. Sa valeur dépend a priori de la température initiale du gramme d'eau, mais les expériences vont montrer que cette dépendance est très faible.

Afin de rendre les expériences plus aisées, il est préférable de travailler non pas sur un gramme d'eau mais un kilogramme, lequel a alors un volume de 1 litre aux températures ambiantes de laboratoire.

On peut alors observer que l'élévation d'un degré centésimal d'un kilogramme d'eau à partir d'une température donnée peut s'obtenir par un travail macroscopique. Il suffit d'introduire par exemple un dispositif de roues à aubes (comme un pédalo) dans le récipient calorifugé et appliquer une force d'intensité  $F$  mesurable sur une manivelle, et tourner la manivelle jusqu'à obtenir une montée de un degré de température sur le thermomètre.

L'expérience révélerait qu'il faut un travail de  $4,2 \text{ KJ}$  environ pour obtenir une élévation de un degré centésimal du kilogramme d'eau.

Des expériences précises ont conduit à fixer la **calorie** à **4,1855 J** à **15°C** sous une pression normale de **101 325 Pa**

Nous retiendrons de façon approximative :

**La quantité de chaleur nécessaire pour obtenir une élévation de température de 1 degré centésimal (ou Celsius, c'est presque pareil) d'un kilogramme d'eau est, à partir de n'importe quelle température où l'eau reste liquide :**

$$c_{eau} = 1 \text{ Kcal} \approx 4,2 \text{ kJ kg}^{-1}$$

On l'appelle **capacité thermique massique de l'eau** (sous entendue à l'état liquide)

Le principe d'équivalence travail-chaleur traduit qu'un transfert d'énergie d'un système à un autre peut s'obtenir de deux façons différentes :

1<sup>ère</sup> façon :

- mise en contact des systèmes de températures différentes sans mouvement de leurs surfaces de contact. Il y a alors travail de forces microscopiques, lequel transfère de l'énergie d'un système à un autre, faisant monter la température de l'un et baisser celle de l'autre.

2<sup>ème</sup> façon :

- Déplacement de la surface de contact d'un système par rapport à l'autre (pâles d'une hélice dans de l'eau par exemple ou surface de contact entre un gaz et un liquide) qui transfère un travail macroscopique.

## VI Capacité thermique massique d'un corps- chaleur échangée lors d'un contact

Capacité thermique massique (ou chaleur massique) de l'eau :

Nous avons vu que pour élever d'un degré un kilogramme d'eau, il fallait lui transférer sous forme de chaleur ou de travail, une énergie  $c_{eau}$  de 4,2 kJ environ quelque soit la température initiale, et que cette valeur était appelée capacité thermique massique de l'eau.

Pour élever un kilogramme d'eau d'une température centésimale  $\theta_1$  à une température centésimale  $\theta_2$  dans le domaine de températures où elle reste liquide, il faut donc lui transférer l'énergie :

$$c_{eau} (\theta_2 - \theta_1) = c_{eau} \Delta\theta$$

Et pour une masse d'eau quelconque  $m_{eau}$ , il faut l'énergie :

$Q = m_{eau} c_{eau} \Delta\theta$
------------------------------------

### Capacité thermique massique d'un corps quelconque

Considérons un système formé d'un corps homogène, un morceau de métal par exemple, de masse  $m$  dont la température initiale est  $\theta_1 = 20^\circ$  centésimal, la température de la pièce, par exemple Plongeons ce système dans un calorimètre constitué d'un récipient calorifugé et d'une masse  $m_{eau}$ , par exemple 1 kg d'eau, initialement à une température  $\theta_2$  inférieure à celle du morceau de métal,  $0^\circ$  centésimal par exemple.

Le thermomètre du calorimètre monte rapidement à une température  $\theta$  comprise entre les deux précédentes avant de remonter ensuite, mais très lentement vers la température de la pièce à laquelle il se stabilise (le calorimètre ne pouvant pas isoler parfaitement)

En supposant négligeable l'action du récipient dans les échanges de chaleur, la masse de ce récipient métallique étant faible devant celle du morceau de métal introduit ou bien telle qu'elle capte difficilement la chaleur, nous pouvons établir un bilan d'énergie. Le fait que la température de l'eau s'élève prouve qu'elle gagne une quantité de chaleur, transférée par le morceau de métal, qui est :

$$Q = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta - \theta_2)$$

On peut alors définir une capacité thermique massique moyenne pour ce morceau de métal par :

$$m_{\text{métal}} c_{\text{métal}} = \frac{Q}{\theta_1 - \theta} = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} \frac{\theta - \theta_2}{\theta_1 - \theta}$$

Nous sommes ainsi amenés à définir pour un système quelconque, la notion de **chaleur échangée** avec un autre système, qui est une notion algébrique. Les transferts de chaleur au sein du calorimètre entre l'état initial, métal à la température  $\theta_1$ , eau à la température  $\theta_2$ , et l'état final (équilibre thermodynamique temporaire) où métal et eau sont à même température  $\theta$ , se résument ainsi :

- Echange de chaleur positif  $Q$  du système formé par l'eau (absorption de chaleur)

$$Q = m_{\text{eau}} c_{\text{eau}} (\theta - \theta_2)$$

- Echange de chaleur négatif  $-Q$  du système formé par le métal (cession de chaleur)

$$-Q = m_{\text{métal}} c_{\text{métal}} (\theta - \theta_1)$$

La conservation de l'énergie se traduit alors simplement en écrivant que la somme des deux chaleurs échangées est nulle, soit :

$$m_{eau} c_{eau} (\theta - \theta_2) + m_{métal} c_{métal} (\theta - \theta_1) = 0$$

Nous formulerons alors une règle générale :

Lors de la mise en contact de  $N$  systèmes désignés par un indice  $i$ , initialement à des températures  $T_i$ , le système formé par l'ensemble de ces systèmes, tend, s'il est isolé, vers une même température  $T$ . La somme des chaleurs échangées par ces corps au cours de la transformation est alors nulle.

En désignant par  $c_i$  les capacités thermiques massiques de ces systèmes, supposées constantes entre  $T_i$  et  $T$ ,  $m_i$  leurs masses, le bilan des échanges d'énergies s'écrit :

$$\sum_i m_i c_i (T - T_i) = 0$$

La température d'équilibre s'en déduit :

$$T = \frac{\sum_i m_i c_i T_i}{\sum_i m_i c_i}$$

La quantité  $Q_i = m_i c_i (T - T_i)$  est alors la chaleur échangée par le système  $i$  au cours de la transformation.

## VII Thermomètre à gaz

La découverte et l'étude des gaz comme l'air d'abord puis, le dihydrogène, le dioxygène, le diazote et d'autres, va conduire à identifier des propriétés relatives aux paramètres macroscopiques définissant l'état du gaz, à savoir, température, volume et pression, propriétés conduisant à la notion de gaz parfait.

Loi de Boyle Mariotte (1662) :

A température constante, la pression et le volume d'une quantité d'air enfermée dans une enceinte vérifie :

$$P V = cte$$

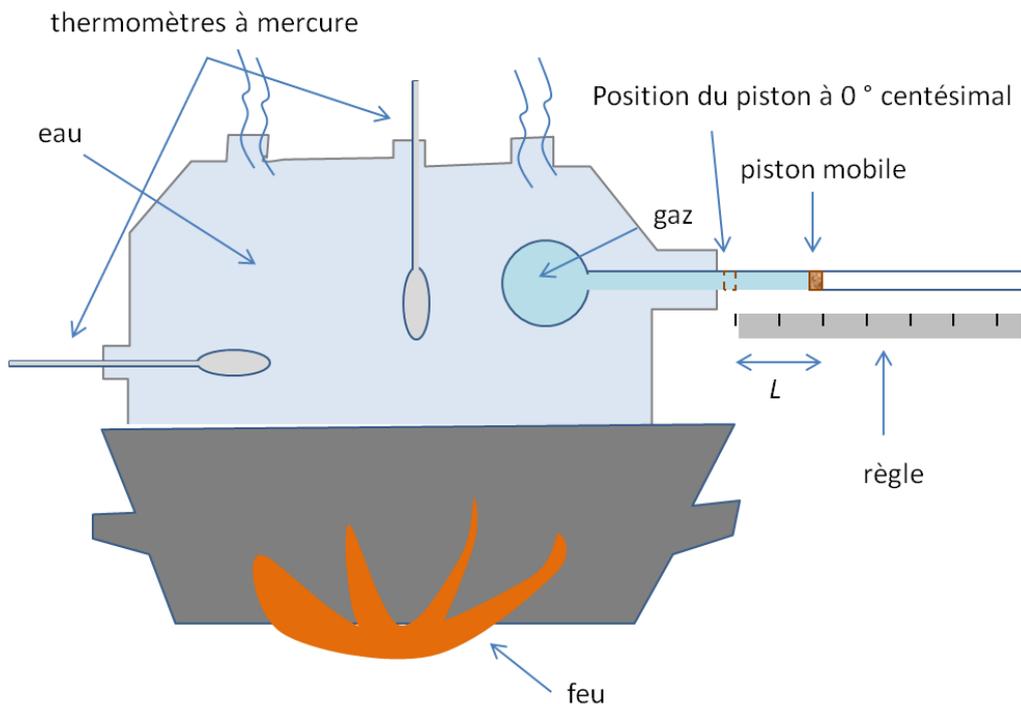
Loi de Charles :

Charles étudia la dilatation (variation de volume) de différents gaz à pression constante. Il établit, pour des températures centésimales comprises entre 0 et 100, une loi de la forme :

$$V = V_0 (1 + \alpha \theta )$$

$V_0$  étant le volume du gaz pour une température centésimale de 0.

Cette loi fut reprise et publiée en 1802 par Gay Lussac. Voilà le dispositif utilisé pour mesurer le volume d'un gaz à différentes températures sous la pression atmosphérique normal.



Lorsque l'eau est en présence de glace, sa température centésimale est par définition 0. Le volume du gaz est alors  $V_0$ .

Lorsque l'eau est chauffée de telle sorte que le thermomètre affiche une température centésimale de  $\theta$ , le piston mobile se déplace sur une longueur  $L$ . Sa section étant  $S$ , le volume du gaz a alors varié de :

$$V - V_0 = S L$$

Soit en variation relative :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \frac{S L}{V_0}$$

C'est cette variation relative qui a été observée comme étant proportionnelle à  $\theta$  soit :

$$\frac{V - V_0}{V_0} = \alpha \theta$$

Gay Lussac a alors mesuré, pour différents gaz, une même valeur pour le coefficient  $\alpha$  :

$\alpha = 0,003661$
---------------------

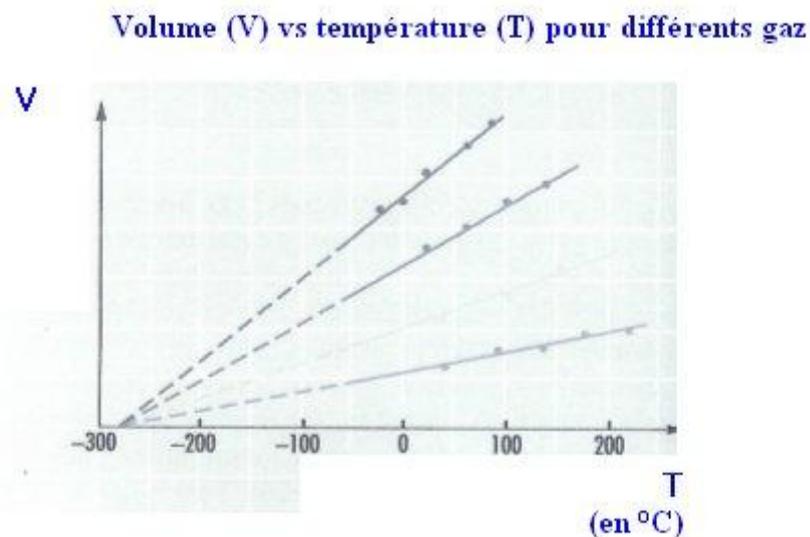
Quelles conclusions tirer de cette expérience ?

La première est que :

**Le volume d'un gaz maintenu à pression constante est une grandeur qui est une fonction affine croissante de la température. C'est donc une grandeur thermométrique qui peut définir un thermomètre à gaz.**

Toutefois, un tel thermomètre n'est pas pratique d'emploi, car maintenir une pression constante n'est pas aisé. Il n'est qu'à penser à la pression atmosphérique qui varie continuellement. Aussi est-il préférable de considérer non pas le volume d'un tel gaz à pression constante, mais sa pression à volume constant, car un volume constant, indéformable, est aisé à fabriquer. C'est l'expérience de Gay-Lussac, présentée plus loin, qui va montrer que la pression est également une grandeur thermométrique.

Traçons maintenant, pour différents gaz, l'allure des courbes expérimentales obtenues à des pressions ambiantes (remplacer degré Celsius par degré centésimal sur le graphique car le premier n'est pas encore défini à l'époque de Gay-Lussac et nous verrons que les deux échelles sont pratiquement identiques)



Le mercure étant, à pression atmosphérique normale, à l'état solide en dessous de  $-39$  degrés centésimaux environ, il était impossible d'obtenir à l'époque des mesures en dessous de cette température.

Les graphiques ne sont donc que des portions de droites mais dont les prolongements coupent étrangement l'axe des abscisses en :

$$\theta = -\frac{1}{\alpha} = -273,15$$

Cela suggéra l'idée qu'un gaz devrait avoir un volume nul à une température centésimale non atteignable expérimentalement de  $-273,15$  et qui serait de ce fait, la plus petite température théoriquement atteignable pour un gaz. De là l'idée de revoir l'échelle thermométrique en prenant cette plus petite température comme origine, soit une valeur de zéro. C'est ce point de vue qui conduira Lord Kelvin à définir la température absolue dont l'unité porte son nom.

Loi de Gay-Lussac :

Gay-Lussac étudia également la variation de pression de différents gaz à volume constant. Il établit, pour des températures centésimales comprises entre 0 et 100, une loi de la forme :

$$P = P_0 (1 + \beta \theta)$$

$P_0$  étant la pression du gaz pour une température centésimale de 0.

Il constata, pour le coefficient  $\beta$  mesuré expérimentalement pour différents gaz, là encore une valeur de :

$$\beta = 0,003661$$

Cela suggéra les mêmes conclusions que pour l'expérience précédente avec des volumes.

La loi de Gay-Lussac, alliée à celle de Charles et celle de Mariotte, conduisit alors Gay-Lussac à s'intéresser au produit de la pression par le volume de gaz différents, ce qui allait conduire à la notion de gaz parfait et à une nouvelle échelle thermométrique dite des gaz parfaits, laquelle est à la source des thermomètres à gaz fonctionnant sur de très larges plages de températures.

Mais, le produit pression par volume d'un gaz dépendant de la quantité de gaz enfermée dans ce volume, il était nécessaire de pouvoir disposer d'une quantité de référence. Ce fut la mole, conséquence directe des observations d'un chimiste Dalton et des conséquences tirées par Avogadro

## **VI Loi d'Avogadro**

La chimiste Dalton observe que sous des mêmes conditions de température et de pression, les gaz se combinent entre eux tels que leurs volumes soient dans des proportions simples.

Nous pouvons citer l'exemple de la combustion du dihydrogène dans le dioxygène à 100 °C pour laquelle, deux volumes du premier gaz s'associent à un volume du second pour former deux volumes de vapeur d'eau.

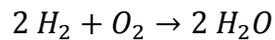
A l'inverse, l'électrolyse de l'eau fait apparaître deux volumes du premier gaz à la cathode et un volume du second à l'anode.

Avogadro en déduisit une loi :

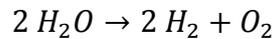
**Pris dans les mêmes conditions de température et de pression, deux gaz renferment le même nombre d'entités gazeuses (atomes ou molécules)**

Ces observations ont renforcé la théorie atomiste encore débattue à l'époque et forgé l'idée de la représentation des corps en termes d'atomes et de molécules.

Ainsi la réaction de combustion précédente s'écrit :



et l'électrolyse est la réaction inverse :



La notion de mole en découlera, visant à décrire le nombre d'atomes d'hydrogène contenus dans un gramme d'hydrogène, l'hydrogène étant l'élément le plus léger.

Un rapide calcul, impossible à faire à l'époque, car on ne connaissait pas la masse d'un atome d'hydrogène, il sera précisément pris comme référence pour définir les poids atomiques relatifs, montre que ce nombre est environ :

$$\mathcal{N} = \frac{1 \times 10^{-3}}{1,67 \times 10^{-27}} \approx 6 \times 10^{23}$$

Ce nombre sera finalement défini plus tard ainsi, sous le terme de mole :

**La mole ou nombre d'Avogadro ( $\mathcal{N}_A$ ) est le nombre d'atomes de carbone 12 contenus dans douze grammes de carbone 12.**

Comme le carbone 12 a une masse environ égale à douze fois celle de l'atome d'hydrogène  ${}^1_1H$ , l'isotope n'ayant qu'un proton, cette définition rejoint la précédente.

Rappelons que le carbone 12 peut être isolé d'autres formes du carbone (carbone 14 par exemple) par séparation isotopique.

Des mesures précises ont conduit à :

$\mathcal{N}_A = 6,023 \times 10^{23}$
--

## VII Température des gaz parfaits- échelle Celsius

De la loi d'Avogadro, on a pu tirer qu'une mole de gaz parfait occupait, sous des conditions de température et de pression, un volume indépendant de la nature de ce gaz. En fait cette vue n'était qu'une approximation, qui sera corrigée plus tard, mais elle ouvrit la voie à la définition d'une nouvelle échelle thermométrique.

Considérons en effet une mole de gaz parfait, l'air par exemple, pris à un volume  $V_0$  dans les conditions de température  $\theta = 0\text{ }^\circ\text{C}$  et de pression  $P_0 = 101\,325\text{ Pa}$ . Reprenons alors la loi de Gay-Lussac de la variation de pression à volume constant et à température constante :

$$P = P_0 \left( 1 + \frac{\theta}{273,15} \right)$$

Multiplions cette relation par le volume, pour faire apparaître le produit pression volume :

$$P V_0 = P_0 V_0 \left( 1 + \frac{\theta}{273,15} \right)$$

Le produit  $P V$  étant une fonction croissante de la température centésimale, et le volume  $V_0$  étant indépendant de la nature du gaz, air, dihydrogène, etc, ce produit constitue une grandeur thermométrique.

En le divisant par une constante strictement positive  $R$ , nous avons encore une grandeur thermométrique. Posons alors :

$$T = \frac{P V_0}{R} ; T_0 = \frac{P_0 V_0}{R}$$

$T$  est alors la valeur de la grandeur thermométrique pour une température centésimale  $\theta$  et  $T_0$  sa valeur pour une température centésimale de 0 (eau liquide en présence de glace à pression normale)

$R$  étant une constante arbitraire, nous pouvons la choisir de telle sorte que  $T$  augmente de 1 lorsque  $\theta$  augmente de 1. Notons alors  $P_1$  la pression correspondant à la température de 1 degré centésimal. La grandeur thermométrique  $T_1$  correspondante est alors :

$$T_1 = \frac{P_1 V_0}{R} = \frac{P_0 V_0}{R} \left(1 + \frac{1}{273,15}\right)$$

Soit :

$$T_1 = T_0 \left(1 + \frac{1}{273,15}\right)$$

$$T_0 + 1 = T_0 \left(1 + \frac{1}{273,15}\right)$$

D'où

$$T_0 = 273,15$$

Il en découle :

$$R = \frac{P_0 V_0}{T_0} = \frac{101\,325}{273,15} V_0$$

La mesure de  $R$  se ramène alors à celle de  $V_0$  qui est d'environ  $22,4\text{ L} = 22,4 \times 10^{-3}\text{ m}^3$ .

On en déduit :

$$R \approx \frac{101\,325}{273,15} \times 22,4 \times 10^{-3} \approx 8,31$$

Conclusion :

**Le produit pression volume d'une mole de gaz parfait comme l'air, le dihydrogène, le diazote et d'autres gaz, permet de définir une grandeur thermométrique  $T$  appelée température des gaz parfaits, exprimée en Kelvin et définie par :**

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

Avec :

$$R \approx 8,31 \text{ JK}^{-1}$$

Cette échelle de température est dite absolue car lorsque la pression est nulle (absence d'énergie des constituants du gaz), la température est nulle.

Cette échelle est telle que la variation de un Kelvin correspond pratiquement à une variation de un degré centésimal.

Si un volume  $V$  d'un gaz parfait comprenant  $n$  moles d'entités gazeuses (atomes ou molécule) est à la pression  $P$  et à la température absolue  $T$ , alors on a :

$$P V = n R T$$

Toutefois, les progrès dans la précision des instruments de mesure vont conduire à affiner la loi de Gay-Lussac qui n'est pas affine en toute rigueur, mais s'écarte très faiblement d'une fonction affine sur le domaine de température centésimales  $[0; 100]$ . Aussi a-t-on été amené à définir une nouvelle échelle, se confondant pratiquement avec l'échelle centésimale sur  $[0; 100]$ , c'est l'échelle Celsius  $t$  définie par :

$$t = T - 273,15$$

Ainsi, dans cette échelle, la température de 273,15 K à laquelle l'eau liquide se trouve en présence de glace sous une pression de 101 325 Pa est

$$t = 273,15 - 273,15 = 0 \text{ °C}$$

L'échelle centésimale et l'échelle Celsius ont donc même origine.

En revanche la température à laquelle l'eau liquide est en présence de sa vapeur sous une pression de 101 325 Pa est :

$$t = 99,98 \text{ °C}$$

Alors qu'elle est par définition de 100 dans l'échelle centésimale.

## VIII Point triple de l'eau

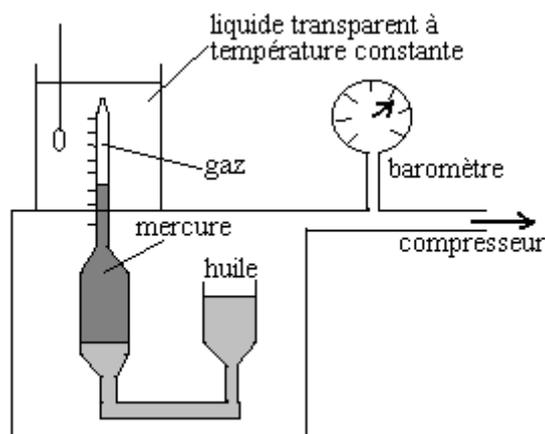
L'approche historique de la température absolue présentait l'inconvénient de devoir se fonder sur deux mesures, une à 0 degré centésimal, l'autre à 100 degrés centésimaux. Or les états de l'eau caractérisant ces températures ne sont pas stables, notamment le premier. Des phénomènes de surfusion peuvent se produire, conduisant par exemple à obtenir l'eau à l'état de liquide bien en dessous de 0 degré centésimal.

La nécessité d'un état où la température était définie de manière certaine s'imposa donc. Cet état est le point triple de l'eau.

Sous une pression  $P_t = 611 Pa$  et à une température centésimale  $\theta_t = 0,01$ , l'eau se trouve dans les trois états, liquide, glace et vapeur, et de façon stable, c'est-à-dire qu'il n'existe pas d'autre température à laquelle elle puisse se trouver dans ces trois phases pour la même pression  $P_t$ .

Ce état va alors servir de référence à une définition plus précise de la température des gaz parfaits. Mais pour cela, il va falloir conduire des expériences plus poussées, avec un matériel plus précis, que ce dont disposait Gay-Lussac.

Des laboratoires en Europe et aux Etats Unis ont effectué au 20<sup>ème</sup> siècle ces expériences de mesure du produit pression volume pour différents gaz, jusqu'à des pressions atteignant mille fois la pression atmosphérique. La figure ci-dessous définit le schéma de principe.



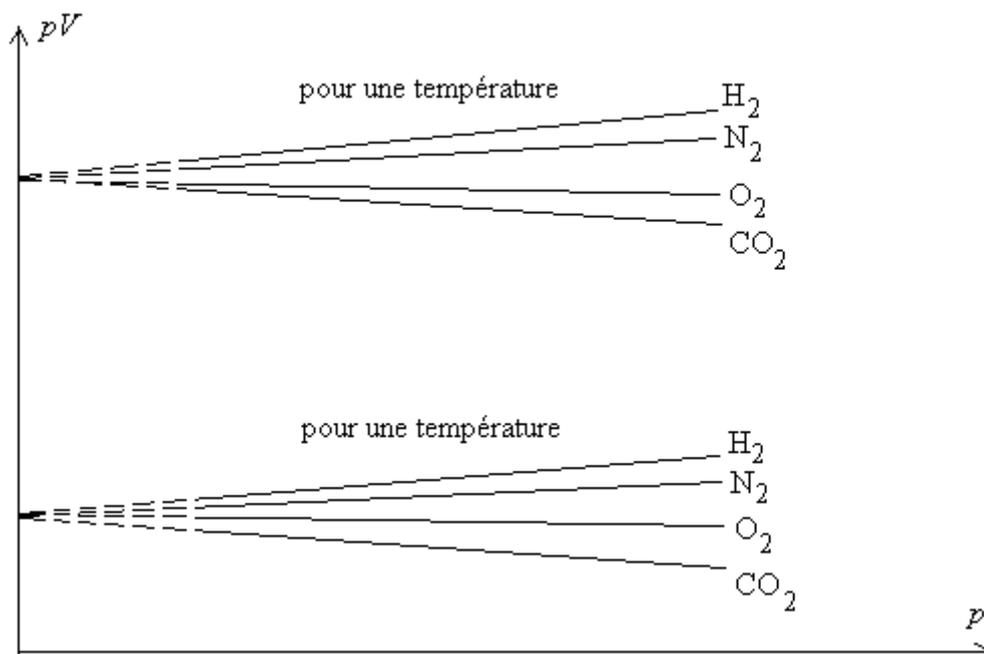
Le gaz est enfermé dans un volume et maintenu à température constante, grâce à un liquide transparent dans lequel baigne son enceinte.

Le volume de gaz enfermé est tel qu'il y a un même nombre de moles pour chaque gaz étudié.

La pression peut augmenter ou baisser grâce à un compresseur ou pompe à vide, un baromètre en affichant la valeur.

Les résultats sont résumés dans le diagramme ci-dessous, qualifié de diagramme d'Amagat.

Aux faibles pressions, le produit  $PV$  des gaz étudiés tend vers une valeur limite indépendante de la nature du gaz, ce qui rejoint les observations faites au 19<sup>ème</sup> siècle.



Cette valeur limite est une fonction croissante de la température centésimale. Il en résulte qu'elle définit, y compris divisée par une constante arbitraire  $R$ , et en se limitant à une mole de gaz, une grandeur thermométrique :

$$T = \frac{\left( \lim_{P \rightarrow 0} P V \right)_{1 \text{ mole}; \theta}}{R}$$

Or l'échelle absolue obtenue précédemment montrait que la température sur cette échelle du point triple de l'eau était de 273,16 K. Afin de coller à cette échelle, on choisit donc  $R$  tel que :

$$R = \frac{\left(\lim_{P \rightarrow 0} P V\right)_{1 \text{ mole}; \theta = 0,01}}{273,16}$$

Les mesures précises ont alors conduit à :

$$\left(\lim_{P \rightarrow 0} P V\right)_{1 \text{ mole}; \theta = 0,01} = 2271,1 J$$

$$R \approx \frac{2271,1}{273,16} \approx 8,314 JK^{-1}$$