

Température absolue-Echelle thermométrique des gaz parfaits

1) Notion de température - Thermomètre

La température est une grandeur visant à décrire l'état d'agitation thermique d'un système physique, ce que nous ressentons par une sensation de plus ou moins chaud et un thermomètre est un instrument permettant de mesurer cette grandeur

Un doigt humain est un très mauvais thermomètre, comme le montre une expérience simple :

Mettre de l'eau à température ambiante dans deux verres puis de l'eau à une température de 5°C dans un troisième verre. Immerger l'index de la main gauche dans ce dernier verre pendant deux minutes puis plonger les deux index dans les deux premiers verres, un dans chaque verre. L'index préalablement plongé dans le verre d'eau froide aura l'impression que l'eau y est plus chaude que dans le verre où est plongé le second index, pourtant à la même température.

2) Thermomètre à mercure - Température centésimale

Un thermomètre à mercure utilise la propriété du mercure qui est de se dilater de façon significative à pression constante lorsqu'il reçoit de la chaleur. Il est donc constitué d'un simple tube dans lequel on a mis du mercure et la colonne de mercure ainsi formée est graduée selon un principe décrit plus loin.



Ci-dessus à gauche, un thermomètre à mercure médical gradué en degrés Celsius, à droite un thermomètre à alcool pour particulier, le mercure étant une substance toxique par ingestion, contact et inhalation.

Propriétés de la colonne de mercure :

- Quand un système n'échange plus de chaleur, de travail, ou de rayonnement avec son environnement, la hauteur de la colonne de mercure reste fixe. On dit du système qu'il est à **l'équilibre thermique**.
- Quand deux systèmes isolés les uns des autres sont à l'équilibre thermique (les deux thermomètres mesurant leur température ayant une certaine hauteur de mercure, pas forcément la même) alors, si on les met en contact, ils tendent vers un nouvel équilibre pour lequel les deux thermomètres ont une même hauteur de colonne de mercure qui est

située entre leurs deux hauteurs précédentes. On dit des deux systèmes qu'ils sont à une même température.

Graduation de la colonne de mercure

Pour graduer un thermomètre à mercure, il faut définir une origine, le zéro, qui est par définition la position de la hauteur de la colonne de mercure lorsque elle est mise en équilibre avec de l'eau pure en présence de glace à une pression de 1 atmosphère. Il faut ensuite définir une seconde graduation, le 100, qui correspond à la hauteur de la colonne lorsqu'elle est mise en équilibre avec de l'eau pure à ébullition (donc en présence de vapeur d'eau) à une pression de 1 atmosphère.

On peut alors découper en cent graduations l'intervalle ainsi créé, définissant ainsi une unité de température, le **degré centésimal**.

Inconvénient du thermomètre à mercure

A pression atmosphérique standard (1 atm), le mercure est à l'état solide en dessous de 39°C et à l'état de vapeur au-dessus de 357°C .

La plage dans laquelle un tel thermomètre peut mesurer la température est donc limitée à $[-39^{\circ}\text{C}, 357^{\circ}\text{C}]$

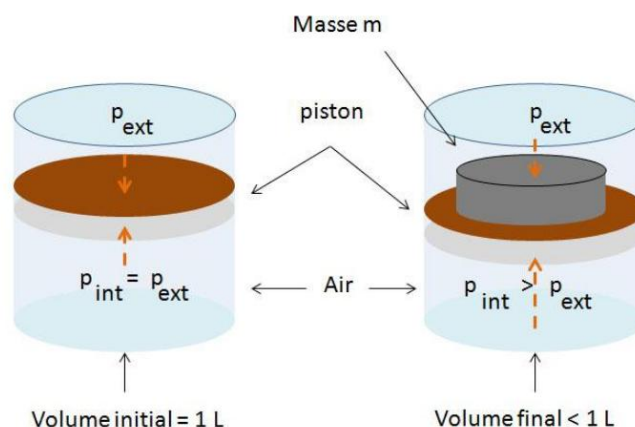
Afin de pouvoir pallier à ces limitations, un autre type de thermomètre a été développé, le thermomètre à gaz et la grandeur thermométrique utilisée est la pression de ce gaz enfermé dans un volume fixé.

3) Thermomètre à gaz – Echelle des gaz parfaits

Le thermomètre à gaz repose sur la propriété de la plupart des gaz usuels comme le dihydrogène, le dioxygène, le diazote, le dioxyde de carbone, l'air, etc... aux pressions usuelles.

Loi de Boyle Mariotte :

A température donnée, le produit pression volume d'un gaz est constant. Autrement dit, si on double la pression, le volume de ce gaz est divisé par 2, si on triple la pression, divisé par 3 et ainsi de suite.



On a illustré ci-dessus le principe expérimental permettant de mesurer la pression d'un gaz comme de l'air, enfermé dans un cylindre muni d'un piston mobile sur lequel on peut ajouter une masse m . A l'équilibre, la pression interne du gaz est reliée à la pression atmosphérique externe et au poids $m g$ de la masse ajoutée par la loi de Newton :

$$p_{int} = p_{ext} + \frac{m g}{S}$$

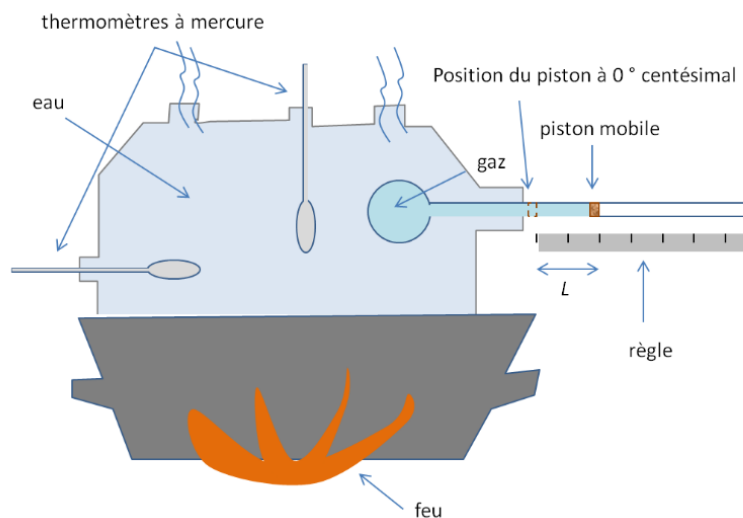
S étant la surface du piston.

En formule , la loi de Boyle Mariotte s'écrit :

A température constante : $P V = \text{constante}$

Elle est très utilisée en plongée sous-marine, en négligeant les variations de températures sur la profondeur de plongée effectuée. Par exemple, à 10 m de profondeur la pression est le double de la pression atmosphérique. Un plongeur plongeant en apnée à 10 m verra donc le volume de ses poumons divisé par deux. Inversement, si par mégarde il absorbe de l'air à 10 m de profondeur donné par un plongeur à bouteille à la pression de 2 bars et s'il remonte en bloquant sa respiration, alors, arrivé en surface où la pression est de 1 bar environ, ses poumons vont doubler de volume, ce qui occasionnera de graves blessures.

Loi de Gay Lussac :



Si on note V_0 le volume occupé par un gaz comme de l'air à pression atmosphérique normale et à une température de 0 degré centésimal, alors le volume occupé à une température centésimale θ sur une plage de températures usuelles, suit une loi expérimentale de la forme :

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

où $\alpha = 0,003661$

Gay Lussac montra également que la pression d'un tel gaz à volume constant suivait une loi semblable :

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

Dans ces deux formules, les grandeurs de volume ou de pression sont des fonctions affines de la température centésimale qui s'annulent pour une température non atteignable :

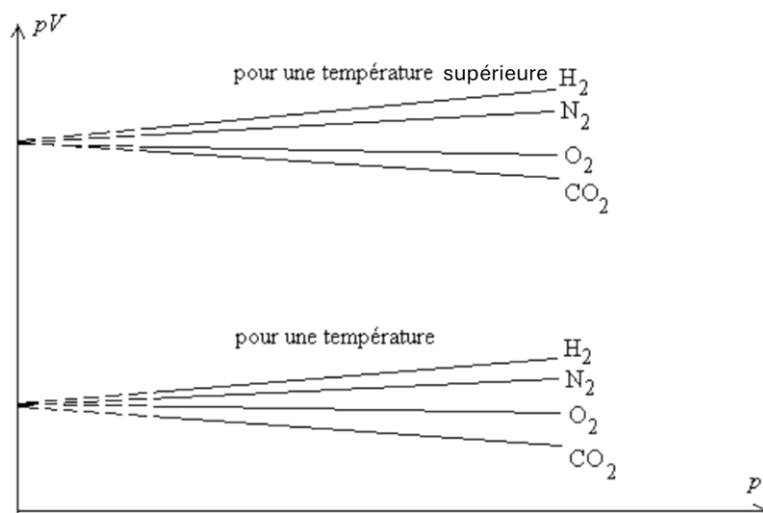
$$\theta = -\frac{1}{\alpha} = -273,15$$

C'est cette valeur de température qui va servir de nouvelle référence (zéro), dans une nouvelle échelle de température, celle des gaz parfaits dont l'unité sera le Kelvin comme abordé plus loin.

Loi d'Avogadro :

Le volume occupé par une mole de gaz à pression donnée et à température donnée est le même pour un certain nombre de gaz dits parfaits. On l'appelle volume molaire et on le note V_m .

Des expériences ont alors permis de constater que le produit pression volume molaire, à une température centésimale fixée tendait vers une limite indépendante de la nature du gaz quand la pression tendait vers 0.



Ce produit pouvait donc définir, à une constante multiplicative strictement positive k près qu'on peut tout aussi bien noter $\frac{1}{R}$, une nouvelle échelle thermométrique appelée **échelle des gaz parfaits**.

$$T = k P V_m = \frac{P V_m}{R}$$

La valeur de R a été fixée par la considération suivante :

On considère une mole de gaz comme le dihydrogène enfermé dans un volume constant V_0 se trouvant à une pression P_0 à une température centésimale de 0 degré et à une pression $P_{0,01}$ à une température de 0,01 degré centésimal. Si On note T_0 et $T_{0,01}$ les températures respectives dans la nouvelle échelle thermométrique, alors, on a :

$$T_{0,01} = \frac{P_{0,01} V_m}{R}$$

Et, d'après la loi de Gay Lussac :

$$T_{0,01} = \frac{P_0 (1 + \alpha \times 0,01) V_m}{R}$$

$$T_{0,01} = T_0 (1 + 0,01 \alpha)$$

$$T_{0,01} - T_0 = 0,01 \alpha T_0$$

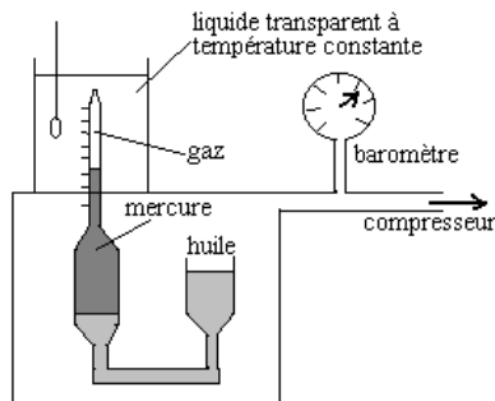
Or définir la constante R revient à définir T_0 . On convient alors qu'une augmentation de température de 0 à 0,01 degré centésimal se traduira par une augmentation de 0,01 degré Kelvin. Ainsi, par convention : $T_{0,01} - T_0 = 0,01 \text{ K}$. Il en découle :

$$T_0 = \frac{T_{0,01} - T_0}{0,01 \alpha} = \frac{0,01}{0,01 \alpha} = \frac{1}{\alpha} = 273,15 \text{ K}$$

D'où :

$T_{0,01} = 273,16 \text{ K}$

C'est alors par un dispositif analogue au suivant que sera mesurée en Europe et aux Etats Unis d'Amérique la constante des gaz parfaits R en mesurant le produit $P V_m$ d'un gaz parfait à la température de 0,01 degré centésimal qui est une température pour laquelle l'eau, à une pression fixée de $P = 611 \text{ Pa}$, se trouve à la fois à l'état solide, liquide et gazeux (point triple de l'eau).



La mesure a donné :

$$P V_m = 2\,271,1 \text{ J}$$

et donc :

$$R = \frac{P V_m}{T_{0,01}} = \frac{2\,271,1}{273,16}$$

soit :

$R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

Cette échelle thermométrique est donc à l'origine d'une relation appelée **loi des gaz parfaits** :

$$P V_m = R T$$

Sachant :

$$V = n V_m$$

Soit encore :

$$P V = n R T$$

Cette loi est considérée comme valable pour la plupart des gaz rencontrés en chimie à des pressions inférieures à une dizaine de bars.

4) Echelle Celsius

L'échelle de température Celsius, sensée reproduire l'échelle centésimale, se définit par translation à partir de l'échelle des gaz parfaits :

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

Cette échelle se confond pratiquement avec l'échelle centésimale, à quelques corrections souvent négligeables près, sur les plages de températures usuelles. Ainsi :

$$0^{\circ}C = 0^{\circ} cal, \quad 99,98^{\circ}C = 100^{\circ} cal$$

A la pression de 1 atm, si l'eau bout bien à 100 degrés centésimaux par convention, cela correspond à 99,98 degrés Celsius.

5) Calcul de volumes molaires de référence.

En chimie, on s'intéresse généralement à trois conditions de référence, deux correspondant à des conditions de laboratoire : pression de 1 atm, températures de 20°C et 25°C, et une à des conditions de transport : température de 0°C sous 1 atm.

Voyons donc comment calculer le volume molaire à 0°C sous 1 atm :

Attention que dans la loi des gaz parfaits, les différentes grandeurs sont, contrairement à ce qui se pratique en chimie, dans les **unités internationales**. Il faut donc tout d'abord convertir la pression en Pascals et la température en Kelvin et le volume calculé sera en m^3 .

$$1 atm = 101\,325 Pa, \quad 0^{\circ}C = 273,15 K$$

Ainsi :

$$V_m = \frac{R T}{P} = \frac{8,314 \times 273,15}{101\,325} = 0,0224 m^3 = 22,4 L$$

Voici un tableau pour les trois volumes :

Température	0°C	20°C	25°C
V_m (1 atm) en L	22,4	24,1	24,5