

**Une expérience de détente gazeuse
révélant un désaccord entre les
thermodynamiques classique et statistique.**

Michel DEMBNO-TCHAIKOWSKY

39 rue de la Frégère
34980 Saint-Gély-du-Fesc

RESUME. Après rappel des principales hypothèses et des calculs essentiels de la thermodynamique classique et de la thermodynamique statistique relatifs à la théorie des gaz en expansion, on donne les résultats d'une nouvelle expérience de détente de gaz, conçue et réalisée récemment dans le but de tester et de comparer les prévisions des deux théories. On montre ensuite que si les prévisions de la thermodynamique classique peuvent être mises en parfait accord avec les résultats expérimentaux, celles de la thermodynamique statistique n'aboutissent qu'à la moitié de la valeur expérimentale du transfert énergétique, ce qui semble poser un problème d'ordre fondamental.

**I - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE CLASSIQUE (TC) :
VISION MACROSCOPIQUE DES PHENOMENES (APPROCHE
PRELIMINAIRE)**

La TC admet deux sortes d'énergies bien distinctes : d'une part l'énergie *calorifique*, ou "chaleur", dont la variable d'intensité est la température, et dont la TC ne cherche pas à préciser la nature physique exacte, et, d'autre part, l'énergie, sous ses diverses formes de travail, d'énergie cinétique et d'énergie potentielle, et qui, en général, est indépendante de la température.

La TC traite les gaz, tant du point de vue physique que du point de vue mathématique, comme des *fluides continus*, et admet (première loi de Joule

relative aux gaz parfaits) que l'énergie interne U des gaz parfaits n'est fonction que de leur température, $U = f(T)$.

Les évolutions d'une masse gazeuse les plus aisément accessibles au calcul, et donc celles généralement examinées dans les ouvrages de thermodynamique ou de physique générale, sont de deux sortes :

1) Détentes réversibles (avec production du travail maximum théorique). Expérience de Joule-Gay Lussac (détentes irréversibles)

a) Détentes réversibles. Soit une mole de gaz parfait se détendant dans un réservoir déformable sans frottement (cylindre thermodynamique, par exemple). Quel que soit le type de l'évolution considérée, détente isotherme ou adiabatique, la variation de l'énergie interne se calcule, par application du principe de la conservation de l'énergie, en écrivant que la variation de l'énergie interne du gaz en expansion est égale à la somme algébrique du travail W et de la chaleur Q qui lui sont fournis de l'extérieur :

$$\Delta U = W + Q \quad (1)$$

Si la détente est isotherme, $\Delta U = 0$ et il en résulte $W + Q = 0$; la chaleur absorbée par le gaz est numériquement égale au travail extérieur accompli par lui. Si l'évolution est réversible, le travail produit est maximum, calculable, et, compte tenu de l'équation caractéristique des gaz parfaits $PV = RT$, s'écrit :

$$W = - \int_{V_0}^{V_F} p \, dv = -RT \log \frac{V_F}{V_0} \quad (2)$$

où V_0 et V_F sont respectivement le volume initial et le volume final du gaz en détente.

Si la détente est adiabatique, $Q = 0$, et il vient $\Delta U = W$. Cette fois-ci, c'est la variation de l'énergie interne du gaz qui est numériquement égale au travail extérieur accompli. Si, de plus, l'évolution est réversible, c'est-à-dire isentropique, compte tenu de la loi des adiabatiques $PV^\gamma = \text{Cte}$, on trouve [1] :

$$W = - \int_{V_0}^{V_F} p \, dv = - \int_{V_0}^{V_F} p_0 V_0^\gamma \frac{dv}{v^\gamma} = - \frac{(p_0 V_0 - p_F V_F)}{\gamma - 1}, \quad (3)$$

ou encore, en vertu de l'équation caractéristique des gaz parfaits :

$$W = - \frac{R(T_0 - T_F)}{\gamma - 1}, \quad (3')$$

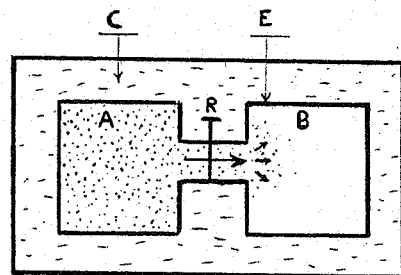
expression qui permet de calculer le refroidissement du gaz à la fin de la détente, et aussi de vérifier que le travail extérieur a bien été fourni par l'énergie interne du gaz. Ainsi, par exemple, pour un gaz parfait monoatomique, pour lequel $\gamma = \frac{5}{3}$ et $U = \frac{3RT}{2}$, on trouve :

$$W = - \frac{3R}{2}(T_0 - T_F) = U_F - U_0.$$

b) Expérience de Joule-Gay-Lussac (détentes irréversibles). Si, à l'inverse des cas précédents, la détente du gaz s'effectue d'une façon entièrement irréversible, c'est-à-dire sans produire aucun travail extérieur, la chaleur absorbée par le gaz est alors également nulle. C'est Gay-Lussac d'abord (1807), Joule ensuite (1845), qui prouvèrent cette circonstance par leurs célèbres expériences de détente d'un gaz dans le vide (voir fig. 1) : en ouvrant le robinet R, un gaz contenu dans la partie A d'une enceinte E placée dans le calorimètre C, pénètre dans la partie vide B de l'enceinte. Le volume de l'enceinte n'ayant pas varié, le milieu extérieur à ce volume n'a reçu aucun travail. L'expérience montre qu'aucune chaleur n'a non plus été échangée globalement avec le calorimètre.

En résumé, il apparaît clairement que le refroidissement ou la chaleur absorbée par un gaz qui se détend doivent être attribués au travail extérieur produit par lui contre les forces extérieures.

Il est à noter que les détente adiabatiques sont appliquées dans l'industrie, et utilisées, entre autres, dans le procédé Claude de liquéfaction de l'air, ce qui confère aux relations précédentes une évidente confirmation expérimentale.



Expérience de Joule-Gay Lussac

Fig. 1

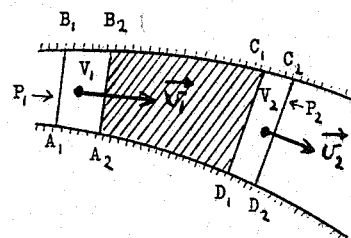


Fig. 2

2) Écoulements adiabatiques stationnaires, avec génération et variation d'énergie cinétique. Expérience de Joule-Kelvin

Considérons un gaz parfait en écoulement adiabatique stationnaire dans un tube de courant calorifugé et à section variable. Appliquons-lui le principe de la conservation de l'énergie, avec $Q = 0$, mais en introduisant, cette fois-ci, l'énergie cinétique E_C . Soit une petite masse m se trouvant délimitée à l'instant initial t_0 par le volume $A_1B_1C_1D_1$, et à l'instant suivant $t_0 + \epsilon$ par le volume $A_2B_2C_2D_2$. Comme l'écoulement est supposé permanent, l'énergie interne et l'énergie cinétique de la portion fluide commune à ces deux volumes (portion hachurée sur la figure 2) restent les mêmes à chaque instant, ce qui permet de ne considérer que les volumes $V_1 = A_1B_1B_2A_2$ et $V_2 = D_1C_1C_2D_2$ et d'écrire :

$$(U_2 + E_{C_2}) - (U_1 + E_{C_1}) = W, \quad (4)$$

où U_1 est l'énergie interne du volume V_1 et U_2 celle du volume V_2 , et E_{C_1} et E_{C_2} respectivement les énergies cinétiques contenues dans V_1 et V_2 [2].

D'autre part, on sait que dans un mouvement permanent le travail des forces de pression extérieures ne dépend que de l'état initial et de l'état final

: $W = \Delta(PV)$. Si on admet que la pression P_1 au niveau de la section A_1B_1 est constante sur toute la surface et que nous pouvons négliger sa petite variation entre les sections A_1B_1 et A_2B_2 , le travail produit sur la face amont du fluide s'écrit : $W_1 = P_1V_1$. De même, le travail reçu par le fluide sur la face aval s'écrit : $W_2 = -P_2V_2$, si P_2 est la pression, supposée uniforme, au niveau de la section C_2D_2 , de sorte que $W = P_1V_1 - P_2V_2$. Introduisant ces valeurs dans (4), il vient :

$$U_1 + P_1V_1 + E_{C_1} = U_2 + P_2V_2 + E_{C_2} = \text{Cte}. \quad (5)$$

Mais, $U + PV$ est, par définition, la fonction enthalpie H , ce qui permet d'écrire (5) sous la forme :

$$H + E_C = \text{Cte} \quad (5')$$

relation bien connue qui exprime le fait que la somme de l'enthalpie et de l'énergie cinétique d'un gaz parfait en écoulement isentropique stationnaire est la même dans chaque section droite de l'écoulement.

On peut noter que dans le cas des gaz parfaits, l'enthalpie H d'une masse m de gaz, peut s'écrire : $H = \frac{m}{M} C_p T$, où M est la masse molaire du gaz concerné et C_p sa chaleur moléculaire à pression constante. Dès lors (5') peut aussi s'écrire :

$$\frac{m}{M} C_p T + \frac{1}{2} m v^2 = \text{Cte}, \quad (6)$$

expression qui permet de calculer la température du gaz en fonction de sa vitesse dans chaque section droite de l'écoulement. *La condition nécessaire et suffisante pour qu'un gaz en écoulement adiabatique stationnaire se refroidisse, est donc que sa vitesse augmente.*

La relation (6) sert, en particulier, au calcul des phénomènes thermiques liés aux écoulements à grande vitesse [3], et permet de définir ce que l'on appelle la "température génératrice" du fluide : si la section du tube de courant est, à un moment donné, assez large pour que la vitesse puisse y être considérée comme nulle, la température absolue T_0 dans cette section sera donnée par

$$C_p T_0 = C_p T + \frac{1}{2}mv^2. \quad (6')$$

La température T_0 , caractéristique du tube de courant adiabatique, est appelée "température génératrice", ou "température d'arrêt" du tube de courant, ou encore "température de réservoir" dans le cas où le gaz qui s'écoule provient d'un grand réservoir.

On doit noter, à nouveau, que les considérations et les formules précédentes sont largement utilisées en mécanique des fluides [4], et donc bien vérifiées par l'expérience quotidienne. Elles sont également employées dans les recherches "microscopiques" sur les jets moléculaires, qui se poursuivent encore à l'heure actuelle, et l'on peut citer, à titre d'exemple, la très intéressante thèse de R. Campargue sur les jets moléculaires supersoniques [5].

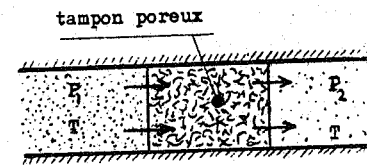
Il semble utile de compléter les rappels sur l'écoulement adiabatique permanent en citant l'expérience de Joule-Kelvin à enthalpie constante, deuxième expérience "fondamentale" relative aux gaz parfaits : au lieu d'un écoulement libre, et donc relativement rapide, Joule et Kelvin ont introduit un tampon poreux dans le conduit d'écoulement, et le gaz se détend alors très lentement, sans énergie cinétique appréciable, en passant d'une pression amont constante P_1 à une pression aval constante P_2 . Les relations (5') et (6) se réduisent alors à $H = \text{Cte}$ et $T = \text{Cte}$, ce que cette expérience confirme bien dans le cas des gaz parfaits (figure 3).

Ainsi, sans énergie cinétique, une détente s'effectue aussi sans refroidissement.

En conclusion, les résultats de la TC peuvent être résumés comme suit : Le refroidissement (ou l'absorption de chaleur) d'un gaz parfait qui se détend semble devoir être attribué soit au travail extérieur produit, soit à l'énergie cinétique créée par la détente.

II - RAPPELS DE THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE (TS) : VISION MICROSCOPIQUE DES PHENOMENES

La conception statistique est fondamentalement différente, pour ne pas dire opposée, à celle de la TC. Elle se caractérise essentiellement par les



Expérience de Joule-Kelvin

Fig.3

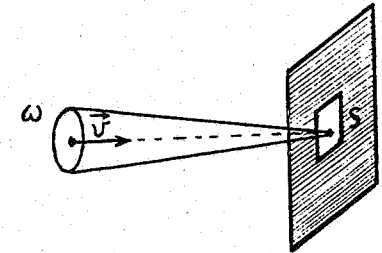


Fig.4

points suivants : a) Seule est prise en considération l'énergie *mécanique*, sous toutes ses formes, et l'énergie calorifique y est réduite à ces mêmes formes mécaniques. Comme conséquence directe, les notions de chaleur et de température y prennent des significations purement mécanistes : la chaleur s'identifie à la partie "désordonnée" de l'énergie cinétique d'agitation moléculaire*, et la température représente une grandeur statistique proportionnelle à l'intensité de cette agitation, et plus précisément au carré de la vitesse moléculaire moyenne. b) A l'inverse de la TC, la TS cherche à préciser la nature physique exacte des diverses énergies en jeu (énergies de translation, rotation, etc.). c) Les gaz sont considérés comme des fluides *discontinus*, constitués d'un grand nombre de molécules séparées et libres de leurs mouvements. d) Contrairement aux observations macroscopiques, les chocs entre les molécules sont supposés être parfaitement élastiques (réversibles), toutefois, en dépit de cette réversibilité élémentaire, l'irréversibilité macroscopique y est prise en compte, mais possède une signification statistique probabiliste.

*] partie liée au référentiel barycentrique du gaz considéré.

Ceci étant rappelé, le calcul statistique qui permet de déterminer le refroidissement d'un gaz en détente repose sur la double application de la loi de répartition des vitesses de Maxwell-Boltzmann au calcul de l'énergie cinétique moléculaire moyenne d'un gaz à l'état d'équilibre, d'une part, et, d'autre part, à celle d'un gaz en état de mouvement dirigé dans le vide. L'ensemble de ce calcul peut être résumé de la façon suivante [2],[6] : Dans un gaz à l'état d'équilibre, le nombre de molécules dont le vecteur vitesse a ses composantes sur trois axes compris entre v_x et $v_x + dv_x$, v_y et $v_y + dv_y$ et v_z et $v_z + dv_z$, est donné par la loi de Maxwell-Boltzmann :

$$d^3N_{v_x, v_y, v_z} = N A \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (7)$$

où N est le nombre total des molécules du gaz considéré. En intégrant sur tout l'espace des vitesses, on montre que la constante A a pour valeur $\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{\frac{3}{2}}$. Un passage en coordonnées sphériques (v, θ, ϕ) et une intégration sur les variables angulaires, donne :

$$dN_v = 4\pi N A v^2 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (8)$$

Or, par définition, le carré de la vitesse quadratique moyenne est :

$$\overline{v^2} = \frac{\int v^2 dN_v}{\int dN_v}$$

Posant $a = \frac{m}{2kT}$, il vient :

$$\overline{v^2} = \frac{\int_0^{\infty} v^4 \exp(-av^2) dv}{\int_0^{\infty} v^2 \exp(-av^2) dv} = \frac{3kT}{m}$$

d'où l'énergie cinétique moléculaire moyenne à l'état d'équilibre : $e = \frac{3kT}{2}$. Ce résultat est en parfait accord avec les mesures macroscopiques

des chaleurs spécifiques des gaz parfaits. Pour un gaz en écoulement sous forme de jet dirigé dans le vide, l'application de la loi de Maxwell-Boltzmann exige l'introduction d'une hypothèse complémentaire : on suppose que le nombre de molécules d'un gaz contenu dans une enceinte à la température T et frappant pendant le temps dt avec une vitesse v , définie à dv près, une surface dS de la paroi interne de ce réservoir, est identique au nombre de molécules pouvant s'échapper de l'enceinte avec la même vitesse, pendant le même laps de temps, par une ouverture de même surface.

Soit alors un gaz formé de N molécules. Nous avons vu que le nombre de molécules dont le vecteur vitesse a toutes les directions possibles et dont la grandeur de la vitesse est comprise entre v et $v + dv$ est donné par la loi de distribution de Maxwell-Boltzmann (8). La direction de leurs vecteurs vitesse remplit uniformément l'angle solide 4π . Les molécules de cet intervalle de vitesse dont les vecteurs vitesse sont compris à l'intérieur d'un angle solide ω sont au nombre de :

$$\frac{dN_{v,\omega}}{N} = \omega \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{1}{2}mv^2/kT\right) dv.$$

Considérons (figure 4) un petit orifice d'aire S pratiqué dans la paroi de l'enceinte où le gaz se trouve en équilibre, et les molécules dont le vecteur vitesse v est compris dans un petit angle solide ω d'axe moyen perpendiculaire à la paroi. Si n représente le nombre total de molécules par cm^3 , le nombre de molécules ayant des vecteurs vitesse voisins de v et passant à travers l'orifice par unité de temps sera égal au nombre de molécules de l'intervalle de vitesse considéré se trouvant dans un cylindre de base S et de hauteur v , soit

$$dn_{v,\omega} = \frac{S n v}{N} dN_{v,\omega} = S n \omega \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} v^3 \exp\left(\frac{-mv^2}{2kT}\right) dv. \quad (9)$$

On remarque que si la loi de distribution des vitesses dans un gaz en équilibre est une loi en v^2 (8), la loi de distribution dans un écoulement (jet) dirigé dans le vide et issu de ce gaz est une loi en v^3 (9). Le calcul du carré de la vitesse quadratique moyenne devient :

$$\overline{v^2}_j = \frac{\int v^2 dn_{v,\omega}}{\int dn_{v,\omega}} = \frac{\int_0^{\infty} v^5 \exp(-mv^2/2kT) dv}{\int_0^{\infty} v^3 \exp(-mv^2/2kT) dv}$$

et on trouve $\overline{v_j^2} = \frac{4kT}{m}$, d'où la valeur de l'énergie cinétique moléculaire moyenne dans le jet :

$$\bar{\epsilon}_j = \frac{4kT}{2} = 2kT.$$

Ainsi, chaque molécule qui sort du réservoir retire au gaz restant une énergie cinétique moyenne égale à $\frac{4kT}{2}$, alors que dans le réservoir l'énergie cinétique moléculaire moyenne est égale à $\frac{3kT}{2}$. La différence $\bar{\epsilon}_j - \bar{\epsilon} = \frac{kT}{2}$ représente donc une perte moyenne d'énergie interne pour le gaz restant, perte qui se répartit entre toutes ses molécules, d'où un faible ralentissement de celles-ci, et donc un léger refroidissement du gaz restant. Par suite, pour la TS le refroidissement d'un gaz qui se détend à l'intérieur d'un réservoir indéformable muni d'un petit orifice par lequel du gaz peut s'échapper (ou la quantité de chaleur qu'il doit absorber pour rester à une température constante), ne dépend que de la quantité de gaz évacué, ou, en d'autres termes, ne dépend que de la diminution de la densité du gaz restant selon la loi :

$$Q = \Delta n \frac{kT}{2}, \quad (10)$$

où Δn est le nombre de molécules évacuées, k la constante de Boltzmann, et T la température absolue.

De nombreuses expériences portant sur la vérification de la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann par des mesures de la vitesse moléculaire moyenne dans des jets de molécules ou d'atomes ont été effectuées par divers expérimentateurs et confirment très correctement ces prévisions. Parmi ces expériences, les plus citées dans la littérature semblent être celles de Stern et Gerlach, réalisées à partir de 1920 avec des atomes d'argent [7].

On peut donc estimer que la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann est actuellement bien confirmée expérimentalement, et il s'ensuit que la prévision statistique (10), reposant sur la validité de cette loi, peut être considérée elle-même comme étant indirectement confirmée par l'expérience.

En conclusion, la TS admet que le refroidissement d'un gaz qui se détend dans une enceinte indéformable est la conséquence d'un effet purement statistique, constitue un phénomène interne au gaz en expansion et ne dépend que de la diminution de sa densité.

III - CONCEPTION D'UNE EXPERIENCE PERMETTANT DE CONFRONTER LES PREVISIONS DE LA TC ET DE LA TS

La simple comparaison des prévisions de la TC et de la TS en ce qui concerne le refroidissement des gaz en détente révèle une certaine divergence : pour la TC ce refroidissement dépend des échanges d'énergie avec le milieu extérieur (travail et énergie cinétique), alors que pour la TS il s'agit d'un phénomène interne indépendant des échanges avec l'extérieur. Mais il y a lieu de remarquer que les détentes étudiées "macroscopiquement", d'une part, et celles étudiées "microscopiquement", de l'autre, ne sont pas équivalentes, et que, par suite, les résultats obtenus ne sont pas directement comparables.

En effet, par la TC on calcule le refroidissement d'une masse de gaz constante, contenue dans un récipient déformable, et ce au cours d'une évolution réversible. Le gaz constitue là un système fermé. Par la TS, en revanche, on calcule le refroidissement d'une masse de gaz qui diminue, qui est contenue dans un récipient indéformable muni d'un orifice, et ce au cours d'une évolution irréversible. Le gaz constitue là un système ouvert.

Pour concilier les deux approches, et permettre le traitement d'un seul et même processus de détente par les deux théories, il semble nécessaire de concevoir une expérience d'un type nouveau.

Comme nous le verrons un peu plus loin, une telle expérience peut parfaitement être conçue, mais au préalable il y a lieu d'observer que si le contrôle expérimental de la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann se fait généralement au moyen de jets moléculaires dirigés dans le vide, il est clair qu'une telle disposition particulière n'est pas exclusive pour la validité de la loi elle-même et que cette dernière s'applique, en fait, à l'état gazeux de la matière en général, et ceci que les gaz soient en mouvement ou à l'état d'équilibre.

Il ne faut pas perdre de vue, en effet, que cette loi a été élaborée en premier lieu pour rendre compte d'une manière statistique de l'état

d'équilibre des gaz.

Comme à l'état d'équilibre la répartition des vitesses est parfaitement isotrope, si l'on imagine une surface plane quelconque délimitée au sein d'un gaz en équilibre, on est en droit d'admettre que cette surface est traversée par deux flux égaux, conformes à la répartition de Maxwell $R = f(v)$, mais de sens opposés. Une telle supposition est d'ailleurs confirmée par l'égalité des pressions qui s'exercent sur les deux faces opposées de toute lame mince introduite dans un gaz en équilibre.

Mais, un jet gazeux dirigé dans le vide, d'une part, et l'état d'équilibre, d'autre part, représentent manifestement des cas extrêmes, et l'application de la loi de répartition de Maxwell peut donc raisonnablement être interpolée entre ces deux limites. Dans ces conditions, la loi caractérisant la répartition des vitesses moléculaires dans un flux gazeux macroscopique *quelconque*, dirigé d'un milieu amont A où le nombre de molécules par cm^3 est n_A vers un milieu aval B où le nombre de molécules par cm^3 est n_B , peut s'écrire :

$$R = (n_A - n_B) f(v). \quad (11)$$

On trouvera des conclusions analogues au chapitre III de l'ouvrage de E.H. Kennard [8], chapitre très documenté, consacré aux flux gazeux et à la répartition des vitesses moléculaires.

Rappelons également l'effet Knudsen (état stationnaire caractérisé par l'absence de transport macroscopique de matière entre deux réservoirs communiquant par une petite ouverture, et contenant un gaz à des pressions et températures différentes), qui ne s'explique *que* par l'hypothèse de deux flux moléculaires opposés et entraînant le même nombre de molécules dans les deux sens [9].

Dès lors, si on peut étendre la validité de la loi de répartition des vitesses à tous les flux macroscopiques quels qu'ils soient, c'est-à-dire l'application à ces flux des raisonnements de la TS, on pourra appliquer aux détenteurs avec flux macroscopique aussi bien les raisonnements de la TC que ceux de la TS.

Il suffira alors de concevoir des transferts très ralentis d'un gaz d'un réservoir indéformable à un autre, sorte de compromis entre une expérience

de détente de Joule-Gay Lussac, à énergie interne constante, et une expérience de Joule-Kelvin, à enthalpie constante, pour réaliser les conditions expérimentales requises.

En faisant varier alors la vitesse de la détente, c'est-à-dire le débit du gaz, on pourra vérifier si le refroidissement du gaz restant à l'amont suit les prévisions de la TC ou celles de la TS.

IV - REALISATION DU MONTAGE EXPERIMENTAL ET RESULTATS

C'est exclusivement grâce à l'intérêt et au soutien manifestés par G. Lochak, F. Fer et D. Fargue que nous avons pu réaliser de telles expériences dans l'un des laboratoires de l'Ecole des Mines de Paris en 1980. Qu'il nous soit permis de remercier très chaleureusement Messieurs Lochak, Fer et Fargue, ainsi que Monsieur Wyon, chef du Laboratoire de Physique, Chimie et Métallurgie de l'Ecole des Mines, et ses collaborateurs, de toute l'aide qu'ils ont bien voulu nous apporter afin de mener à bien ces expériences.

L'appareillage expérimental mis au point permettait d'effectuer des transferts adiabatiques de gaz d'un réservoir indéformable A dit "de haute pression" sur un réservoir indéformable B dit "de basse pression", avec des débits réglables à volonté. Le réservoir "haute pression" était en acier au carbone de 35/10è d'épaisseur et d'une capacité d'environ 1,3 litre. Le réservoir "basse pression", en cuivre rouge de 15/10è, était nickelé sur sa face extérieure et avait une capacité d'environ un litre. Chacun des deux réservoirs était muni d'un manomètre M . La tuyauterie entre les deux réservoirs, de courte longueur, comportait un système de réglage du débit S constitué d'un robinet R à vis pointeau et d'un brise-jet en acier, offrant ainsi un large éventail de vitesses de détente possibles (figure 5).

Compte tenu du fait que dans l'expérience de Joule le vide dans le réservoir aval n'existe qu'à l'instant initial de la détente et qu'il est détruit dès l'amorce du transfert gazeux, il est clair que le résultat calorifique et thermique globalement nul de l'expérience n'est pas modifié si la pression dans le réservoir aval n'est pas nulle à l'instant initial. Cette remarque, conséquence directe de la loi de Joule sur l'invariance de l'énergie interne des gaz parfaits avec leur volume, permet les deux simplifications opératoires suivantes :

ENSEMBLE DE L'APPAREILLAGE EXPERIMENTAL

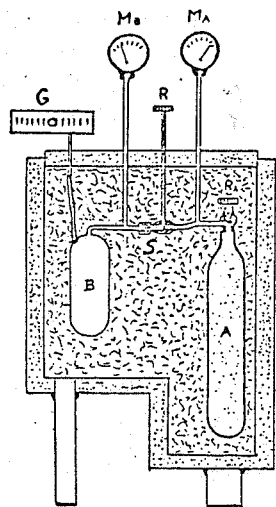


Fig. 5

- 1) il n'est pas nécessaire de faire le vide dans le réservoir aval, et l'on peut choisir, par exemple, la pression atmosphérique comme pression initiale dans ce réservoir.
- 2) la nullité des effets calorifiques et thermiques globaux implique que la chaleur absorbée dans chaque détente par le réservoir amont, où le gaz se détend, soit égale en valeur absolue à la chaleur dégagée par le réservoir aval, où le gaz se comprime. On peut donc opérer indifféremment sur l'un ou l'autre des deux réservoirs pour effectuer les mesures de température nécessaires à l'évaluation de l'effet calorifique observé. Dans notre cas, la capacité calorifique du réservoir amont, beaucoup plus massif, étant nettement plus forte que celle du réservoir aval, c'est ce dernier réservoir qui, pour des raisons évidentes de sensibilité, a été utilisé pour les mesures de température.

RESULTATS EXPERIMENTAUX

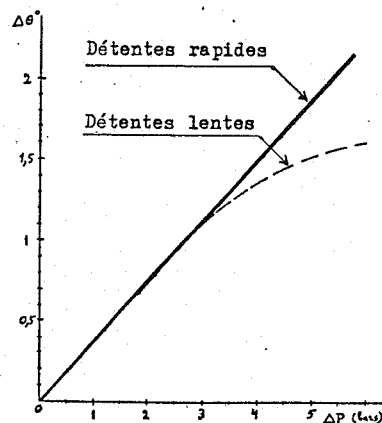


Fig. 6

Nous avons procédé aux mesures de l'élévation de température du réservoir aval, au moyen d'un couple thermoélectrique chromel-constantan de 1/10 de mm de diamètre, ayant un pouvoir thermoélectrique de 53,3 microvolts par degré, et d'un galvanomètre à spot lumineux G ayant une sensibilité maximale de $14 \cdot 10^{-9}$ A/mm.

Vingt détentes différentes ont été réalisées, à une température ambiante de 20 ± 2 deg C, soit avec de l'azote, soit avec de l'air sec, à des pressions amont initiales comprises entre 12,5 et 2,5 bars, et des durées comprises entre 30 secondes et 11 minutes. Les variations de température obtenues, de 0,3 deg C à 1,5 deg C d'amplitude, correspondaient à des effets calorifiques variant de 30 à 150 calories suivant la différence de pression en jeu.

Les divers résultats expérimentaux sont résumés sur le graphique figure 6. On constate que les détentes rapides coïncident avec une droite qui répond quantitativement à la loi :

$$Q = V \cdot \Delta P \quad (12)$$

où V est le volume du réservoir aval et ΔP la variation de pression à laquelle il est soumis, alors que les détentes lentes commencent à se détacher de cette droite au bout d'environ deux minutes et s'en écartent ensuite de plus en plus rapidement.

Cette dernière phase de la détente indique manifestement la fin de la période adiabatique, la percée de l'isolement thermique entourant le système et, par suite, l'évacuation vers l'extérieur d'une partie de la chaleur dégagée par la compression du gaz dans le réservoir aval, d'où ralentissement de l'échauffement de ce réservoir.

Ceci étant, l'ensemble des résultats prouve, avec une précision moyenne pouvant être estimée à 10 ou 15 %, la parfaite indépendance des effets calorifiques produits vis-à-vis de l'énergie cinétique du gaz en transfert, ainsi que de la nature du gaz utilisé. Ces effets ne dépendent *que* de la quantité de gaz évacué, et répondent quantitativement à l'expression (12) ci-dessus.

Celle-ci peut s'écrire aussi : $Q = \frac{\Delta \rho}{M} VRT$ où $\Delta \rho$ est la variation de la masse volumique du gaz étudié et M sa masse molaire, ou, plus simplement encore :

$$Q = \frac{\Delta m}{M} RT \quad (13)$$

où Δm est la masse du gaz transféré d'amont en aval. Introduisant le nombre d'Avogadro N , (13) devient :

$$Q = \frac{\Delta m}{M} NkT = \Delta n kT \quad (14)$$

où Δn est le nombre de molécules transférées.

Ces résultats conduisent aux deux observations essentielles suivantes :

- 1) Les prévisions de la TC établies au paragraphe I sont infirmées par l'expérience, le refroidissement ne dépendant nullement des conditions extérieures au gaz en détente.
- 2) Les prévisions de la TS, elles, sont confirmées qualitativement *mais non quantitativement* puisque le résultat expérimental (14) est le double des prévisions statistiques (10).

V - MISE EN ACCORD DE LA TC AVEC LES RESULTATS EXPERIMENTAUX PRECEDENTS

H. Poincaré avait déjà souligné au début de ce siècle qu'il existe, a priori, une certaine ambiguïté entre le fait, banal, que tout gaz qui se détend se refroidit, et le résultat de l'expérience de Joule, où, malgré son expansion, le gaz reste à la même température [10]. Et on est bien obligé de constater qu'il n'existe pas de véritable consensus dans les divers commentaires relatifs à cette expérience et aux effets thermiques qui lui sont liés. Si l'interprétation la plus fréquente est celle d'une création d'énergie cinétique, d'où refroidissement du réservoir amont, et de sa dégradation en chaleur dans le réservoir aval [11,12,23,24,26], certains auteurs évitent de s'étendre sur les effets thermiques constatés [13,16,21], ou ne les évoquent même pas du tout [15,17,18,22,25], alors que d'autres indiquent que le résultat calorifique globalement nul provient du fait que le gaz rentre dans le vide, et "ne travaille donc pas contre une pression antagoniste" [14,19]. Cependant, si l'on sépare en pensée les deux parties du système de Joule, on peut remplacer aussitôt la nullité de l'effet calorifique observé par l'image équivalente de deux effets calorifiques de même valeur absolue, mais de sens opposés [20], ce qui élimine

bien évidemment l'apparente contradiction signalée ci-dessus.

En fait, il est clair que la détente du gaz amont est obligatoirement suivie de sa recompression dans le réservoir aval, et, pour retrouver le résultat expérimental (13) il y a lieu de démontrer que, à température T égale, les travaux de détente et de recompression sont directement proportionnels à la masse de gaz transféré, le coefficient de proportionnalité étant égal à $\frac{R}{M}$.

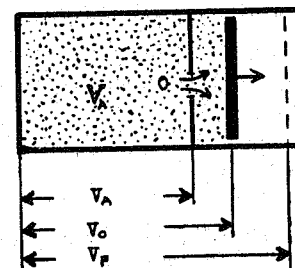


Fig.7

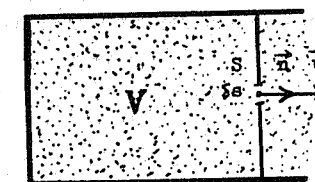


Fig.8

Pour fixer les idées, commençons par examiner l'expérience théorique suivante : Soit un cylindre thermodynamique contenant une mole de gaz parfait à la température absolue T , à la pression initiale P_0 et au volume initial V_0 . Imaginons une lame mince, percée d'un petit orifice O , introduite dans le cylindre comme indiqué sur la figure 7. Cette lame délimite un certain volume fixe V_A plus petit ou égal à V_0 . Effectuons une détente isotherme et réversible de cette mole de gaz jusqu'au volume final V_F , et cherchons à déterminer la contribution au travail de détente produit *du seul gaz contenu à chaque instant dans le volume V_A* , ou, ce qui est équivalent, la valeur de la chaleur absorbée par V_A au cours de cette détente. Celle-ci étant supposée réversible, donc infiniment lente, l'absorption de chaleur peut légitimement être supposée uniforme dans toute la masse du gaz en évolution, hypothèse qui permet de faire le calcul. En effet, il suffit de multiplier alors l'expression habituelle du travail élémentaire de détente $dW = pdv$ par le facteur

minorateur variable V_A/v , ce qui donne :

$$dW_A = V_A \frac{Pdv}{v} = V_A RT \frac{dv}{v^2}$$

Par intégration entre les limites V_0 et V_F , on obtient :

$$-W_A = Q_A = V_A \left(\frac{RT}{V_0} - \frac{RT}{V_F} \right) = V_A (P_0 - P_F).$$

Posons $r_0 = \frac{m_0}{M} R$ et $r_F = \frac{m_F}{M} R$ où r_0 et r_F sont respectivement les constantes du gaz contenu dans le volume V_A à l'état initial et à l'état final. Comme $p_0 V_A = r_0 T$ et $p_F V_A = r_F T$, on a : $Q_A = (r_0 - r_F) T$ ou encore

$$Q = \frac{\Delta m}{M} RT, \quad (15)$$

où Δm est la masse du gaz évacué de V_A . On remarque que ce résultat est identique au résultat expérimental (13).

Un raisonnement dû à D. Fargue permet d'obtenir ce même résultat en appliquant le premier principe de la thermodynamique au système ouvert que constitue le volume fixe V_A .

En effet, soit $U_A(T)$ l'énergie interne massique du gaz contenu dans V_A , ρ sa masse volumique et m la masse totale dans V_A . L'équation d'état de ce gaz s'exprime par $PV_A = \frac{m}{M} RT$ où M est la masse molaire du gaz considéré, d'où $P = \frac{mRT}{MV_A}$, alors que la masse totale s'écrit $m = \rho V_A$, d'où $\rho = \frac{m}{V_A}$.

D'autre part, le premier principe permet d'écrire

$$dU_A = dW_A + dQ_A + u dm, \quad (16)$$

d'où $dQ_A = dU_A - dW_A - u dm$. Comme $U_A = mu$, $dU_A = u dm$ (puisque T est constante), et il vient $dQ_A = -dW_A$.

Enfin, $dW_A = -PS \omega dt$ où ω est la vitesse du fluide dans la section de sortie S . De son côté, la variation de la masse dans V_A s'écrit : $dm = -\rho S \omega dt$, d'où $dW_A = \frac{P}{\rho} dm$. Tenant compte des expressions de P et ρ obtenues plus haut, on a finalement

$$dQ_A = -\frac{P}{\rho} dm = -\frac{mRT}{V_A} \frac{V_A}{m} dm = -\frac{RT}{M} dm,$$

ce qui correspond bien au même résultat :

$$Q_A = \frac{RT}{M} \Delta m. \quad (17)$$

Ainsi, que la détente soit réversible, comme dans le cas théorique examiné ci-dessus, ou irréversible, comme dans le cas expérimental, l'énergie absorbée par le réservoir indéformable V_A est la même, et numériquement égale à celle correspondant au travail maximum que le gaz évacué de V_A peut exécuter à l'extérieur.

Pour comprendre d'où provient l'équivalence énergétique entre les deux types de détentes, différenciées exclusivement par la valeur de la pression extérieure, valeur qui conditionne le débit gazeux obtenu, il y a lieu de revenir tout d'abord sur la notion de travail des forces de pression.

On sait que, dans le cas des gaz parfaits, les forces internes se réduisent aux seules forces de pression. On sait aussi que le travail élémentaire des forces internes de pression ne dépend que de l'accroissement de la distance entre les divers points du gaz, c'est-à-dire de son accroissement de volume [27], et qu'à la production de ce travail de détente correspond une diminution équivalente de l'énergie interne U de la masse gazeuse concernée, d'où son refroidissement. On sait, enfin, que ce travail interne s'exerce aux frontières du domaine gazeux considéré, et qu'il est transmis au milieu extérieur à ce domaine par action contre la résistance des forces rencontrées à l'extérieur, y compris la force d'inertie, ainsi que l'exige le principe de d'Alembert [28]. Nous verrons plus loin l'importance de cette dernière remarque.

Si le gaz en détente est enfermé dans une enceinte indéformable, mais peut en être évacué par un petit orifice S , le travail précédent ne peut se manifester que sur le gaz se présentant à chaque instant devant l'orifice, qui

constitue la frontière entre le gaz contenu dans l'enceinte et le milieu extérieur.

Démontrons maintenant que même dans le cas des détenteurs irréversibles, le travail interne ne dépend encore que de la quantité de gaz évacué. Pour cela, calculons le travail élémentaire des forces de pression s'exerçant sur une particule fluide du gaz à évacuer.

Soit δS un élément de la surface-frontière et \vec{n} le vecteur unitaire de la normale à cet élément (figure 8). L'expression du travail élémentaire extérieur des forces de pression* s'exerçant sur δS pendant dt s'écrit :

$$dW_{ext} = \int_S -P \delta S \vec{n} \cdot \vec{v} dt, \quad (18)$$

où \vec{v} est la vitesse du centre de gravité de la particule fluide considérée.

Le calcul complet, faisant intervenir notamment les théorèmes de Koenig et de Green, et que l'on trouvera dans l'ouvrage référencé [4], aboutit à l'expression la plus générale :

$$dW_{ext} = -P dv - V \vec{\nabla} P \cdot \vec{v} dt, \quad (19)$$

Le premier terme du membre de droite correspond au travail élémentaire de dilatation de la particule fluide par rapport à son propre référentiel barycentrique, alors que le deuxième terme correspond au travail élémentaire sur le centre de gravité de cette particule, c'est-à-dire à l'accroissement de l'énergie cinétique de celle-ci par rapport au référentiel lié au réservoir V_A , générateur du gaz en détente.

La formule (19) couvre donc tous les cas de figure, quelle que soit la pression à l'extérieur du réservoir. En effet, si cette pression est égale (à un infiniment petit près) à celle régnant dans le réservoir, la détente est réversible, $\vec{v} = 0$, le deuxième terme est nul, et toute l'énergie transmise par le travail interne des forces de pression se transforme en travail extérieur $W_{ext} = \int P dv$ (formules (15) ou (17)). C'est le cas de la fig. 7. A l'inverse, si le gaz sort dans le vide, la détente est irréversible, $P = 0$, le premier terme

*) avec, naturellement, $dW_{ext} = -dW_{int}$.

est nul, et toute l'énergie transmise sert à vaincre la force d'inertie du gaz, c'est-à-dire se transforme en énergie cinétique de celui-ci. C'est, par exemple, le cas de l'instant initial dans l'expérience de Joule. Dans tous les cas intermédiaires, lorsque $P_A > P > 0$, il y a à la fois production d'un certain travail et création d'une certaine énergie cinétique, la somme de ces deux termes répondant à la relation :

$$W_i = W_{ext} + E_C$$

On voit que l'intervention de la force d'inertie, et donc du principe de d'Alembert, est déterminante pour retrouver le résultat expérimental (13) par des raisonnements de thermodynamique classique.

VI - CONCLUSION : LE DESACCORD ENTRE LA TS ET L'EXPERIENCE SUBSISTE

Il semble que tous les résultats précédents peuvent être résumés de la façon suivante :

- 1) Lorsqu'un gaz est transféré lentement d'un réservoir A à un réservoir B , l'expérience prouve que tout se passe comme si on devait associer au transfert de matière un transfert d'énergie, dont la valeur moyenne rapportée à chaque molécule en transit était égale à $h = u + kT$, u étant l'énergie moyenne de la molécule à l'état d'équilibre dans le réservoir A et kT le travail maximum que la molécule déplacée est susceptible d'effectuer à l'extérieur de ce réservoir.
- 2) Cette valeur de l'énergie totale transférée est confirmée par les raisonnements de la TC, comme l'aide à le résumer concrètement la représentation suivante d'un système à écoulement adiabatique stationnaire, conforme à l'expérience de Joule-Kelvin rappelée en I : soit deux cylindres thermodynamiques A et B , contenant un gaz parfait monoatomique à la température absolue T . Les pressions P_A et P_B dans les deux cylindres sont déterminées et maintenues constantes par des poids π_A et π_B surmontant les deux pistons, et l'on suppose $P_A > P_B$. Le canal de liaison entre A et B contient un tampon poreux t , et un robinet R . Lorsqu'on ouvre le

le robinet, le gaz commence à passer lentement à travers le tampon et pénètre dans le cylindre B . Au cours de ce processus le poids π_A s'abaisse et le poids π_B s'élève, ce qui correspond à un transfert de travail de A à B , transfert devant nécessairement transiter par le tampon poreux.

La valeur de ce travail résulte de l'égalité $W = P_A \Delta V_A = P_B \Delta V_B$ (voir page 88), qui peut s'écrire aussi $W = \frac{\Delta m}{M} RT$, où Δm est la masse de gaz ayant transité par le canal, ou encore, en rapportant ce résultat à une seule molécule : $W = kT$.

Ajoutant à cette énergie le transfert de l'énergie interne moyenne propre à chaque molécule dans l'état d'équilibre en A , qui, pour un gaz monoatomique est égale à $u = \frac{3kT}{2}$, on trouve un transfert total moyen par molécule égal à : $h = u + kT = \frac{5kT}{2}$.

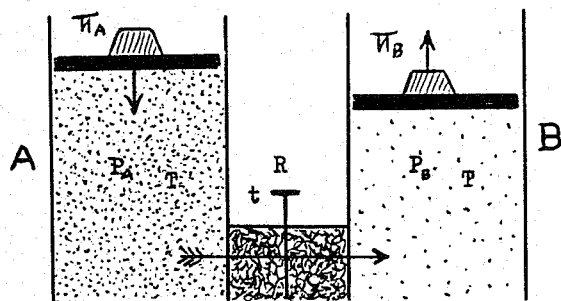


Fig.9

- 3) Les résultats prévisionnels de la TS, quant à eux, aboutissent bien à une énergie moléculaire moyenne à l'état d'équilibre égale à $\frac{3kT}{2}$, mais attribuent à l'énergie totale transférée une valeur moindre que celle prévue par la TC et égale à $h = \frac{4kT}{2}$ au lieu de $\frac{5kT}{2}$, et, par suite, un refroidissement moitié moindre ($\frac{kT}{2}$ par molécule au lieu de kT).

Or, on ne peut, de toute évidence, mettre en doute la validité de la loi de distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann, ni les calculs statistiques qui en résultent. Dans ces conditions, le problème ainsi posé à la TS paraît très réel, et reste donc entièrement à éclaircir.

En 1824, Sadi Carnot écrivait : "Le changement de température occasionné dans les gaz par le changement de volume peut être regardé comme l'un des faits les plus importants de la physique, à cause des nombreuses conséquences qu'il entraîne, et en même temps comme l'un des plus difficiles à éclaircir et à mesurer par des expériences décisives." [29]

Il est assez surprenant de constater que cette remarque du fondateur de la thermodynamique reste encore tout à fait d'actualité 160 ans plus tard, et toute notre reconnaissance va à Monsieur F. Fer, qui, par son intervention et son accueil à l'Ecole des Mines, nous a permis, non pas de résoudre ce problème, mais de contribuer, peut-être, à le mettre mieux en évidence.

Références.

- [1] Thermodynamique (J. MERCIER) Gauthier-Villars 1957
- [2] Thermodynamique (G. BRUHAT) Masson 1962
- [3] Aérothermique (E. BRUN) Publications de l'Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique 1957
- [4] Mécanique des Fluides (E. BRUN, A. MARTINOT-LAGARDE) Dunod 1960
- [5] Thèse (R. CAMPARGUE) Faculté des Sciences, Paris 1970
- [6] Thermodynamique statistique (C. CHAHINE, P. DEVAUX) Dunod 1976
- [7] O. STERN, Z.S. f. Phys., 3, 417, 1920
- [8] Kinetic theory of gases (E.H. KENNARD) Mac Graw-Hill Book Company, N.Y. 1938

- [9] Etude thermodynamique des phénomènes irréversibles (I. PRIGOGINE) Dunod-Desoer 1947
- [10] Thermodynamique (H. POINCARÉ) Gauthier-Villars 1908
- [11] Thermodynamique (M. PLANCK) Hermann 1913
- [12] Thermodynamique générale. Gaz et vapeurs (H. BOUASSE) Delagrave 1947
- [13] L'état gazeux (A. RICCI) P.U.F. 1950
- [14] Chaleur, Thermodynamique, Etats de la matière (P. FLEURY, J.P. MATHIEU) Eyrolles 1954
- [15] Précis de Physique Générale, T.1 : Thermodynamique (R. KRONIG) Dunod 1960
- [16] Eléments de Thermodynamique (CH. FABRY) A. Colin 1950
- [17] Thermodynamique (J. BROCHARD) Masson 1963
- [18] Cours de Physique, T.1 : Chaleur, Thermodynamique (M. JOUGUET) Eyrolles 1961
- [19] Introduction à l'étude de la Physique Théorique, Fasc. III- Thermodynamique (R. FORTRAT) Hermann 1917
- [20] Traité de chimie-physique, T.1 (J. EGGERT et L. HOCK) Dunod 1947
- [21] Thermodynamique et rayonnement (E. DARMOIS) S.E.D.E.S. 1947
- [22] Leçons sur la théorie des gaz, 1ère partie (L. BOLTZMANN) Gauthier-Villars 1902
- [23] Thermodynamique (J. MOUTIER) Gauthier-Villars 1885
- [24] Thermodynamique (Y. ROCARD) Masson 1967
- [25] Traité d'énergétique ou Thermodynamique Générale (P. DUHEM) Gauthier-Villars 1911
- [26] La dégradation de l'énergie (B. BRUNHES) Flammarion 1908
- [27] Mécanique (A. FOCH) Masson 1967

- [28] Mécanique Générale (G. FERROUX) Albin Michel 1929
- [29] Réflexions sur la puissance motrice du feu (SADI CARNOT) Blanchard 1953.

(Manuscrit reçu le 2 juillet 1986)