

## Cours 04 – Température & entropie: définition

### Survol:

- Définition de l'entropie et de la température
- Thermométrie et propriétés de la température
  - o Inversion de population
- Réservoir thermique
- Propriétés de l'entropie
- Équation fondamentale

### Retour: interaction entre systèmes

La probabilité de retrouver le système A+A' dans un état où l'énergie du système A est  $E$  sera donné par

$$P(E) = \Omega(E)$$

Mais

$$\Omega'(E')/\Omega_{tot} = \Omega(E) \Omega'(E_{tot}-E)/\Omega_{tot}$$

En général,  $\Omega(E)$  est une fonction qui croît rapidement en fonction de  $E$ . Par exemple, pour un gaz parfait,

$$\Omega(E) \propto E^{3N/2}$$

Donc

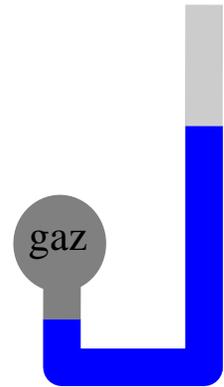
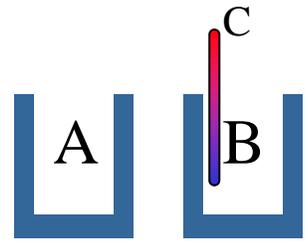
$$P(E) \propto E^{3N/2} (E_{tot}-E)^{3N/2}$$

Et  $P(E)$  aura généralement un maximum très prononcé

### Définition de l'entropie et de la température

## Thermométrie et propriétés de la température

- Principe 0: si un système A est en équilibre avec un système B ( $\beta_A = \beta_B$ ) et que le système B est en équilibre avec un système C ( $\beta_B = \beta_C$ ), alors les A et C seront déjà en équilibre ( $\beta_A = \beta_C$ ) si on les met en contact
  - o Cela permet l'entrée en jeu d'un troisième système qui servira à établir si deux systèmes sont ou ne sont pas à la même valeur de  $\beta$ : le thermomètre
- Un thermomètre doit être un système:
  - o donc, un paramètre quelconque varie significativement en fonction de sa valeur  $\beta$ ,
  - o suffisamment petit pour que le fait de le mettre en équilibre avec un autre système n'affecte pas significativement l'état d'équilibre de ce dernier.
  - o En connaissez-vous?
- Exemples de thermomètres:



Lorsqu'on met le thermomètre en contact avec un système, on considérera la valeur du paramètre thermométrique comme la "température" du système avec lequel il est en contact. Or, cette "température" peut avoir des unités de longueur, de pression, de voltage, et la variation du paramètre thermométrique n'est en général pas la même d'un thermomètre à l'autre.

La définition de température à partir d'un thermomètre est donc arbitraire, car elle dépend des propriétés du thermomètre choisi. Cela dit, si plusieurs thermomètres sont mis en contact avec un système A, ils seront tous en équilibre thermique les uns avec les autres. On pourra donc dire qu'ils sont tous à la même température.

$\beta$  est donc un paramètre qui permet de mesurer une propriété fondamentale reliée au nombre d'états accessibles à un système et

$$T = \frac{1}{k\beta},$$

un paramètre sans dimension, sera ainsi appelé "température absolue".

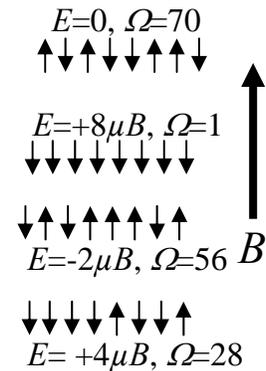
- Quelques propriétés de la "température absolue"

- o Normalement,  $\Omega(E)$  est une fonction qui croît rapidement avec  $E$
- o donc,  $\frac{1}{kT} \equiv \beta \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} > 0 \Rightarrow T > 0$
- o si  $\Omega(E) \propto E^{f/2}$ ,  $\ln \Omega(E) = \frac{f}{2} \ln E + cte \Rightarrow \beta = f/2E \Rightarrow \frac{kT}{2} = E/f$
- o dans ce cas particulier,  $kT/2$  est une mesure de l'énergie du système par degré de liberté  $f$  qui peuvent accumuler de l'énergie
  - cas du gaz parfait et de l'oscillateur harmonique

- Inversions de population

Il n'est pas toujours vrai que  $\Omega(E)$  est une fonction qui croît rapidement avec  $E$ . Par exemple :

- o Pour un système de spin, le maximum d'états accessibles est atteint lorsqu'ils sont répartis moitié-moitié;
- o Au maximum d'énergie, il n'y a qu'un état possible: tous antiparallèles ( $\Omega = 1$ )
- o Pour les énergies inférieures au maximum d'états possibles ( $E=0$ ),
  - $\frac{1}{kT} \equiv \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} > 0 \Rightarrow T > 0$
- o Au-delà du maximum d'états le nombre d'états diminue avec  $E$  qui augmente, donc  $T < 0$  !



Qu'arrive-t-il si on met un système A à température  $T > 0$  en contact avec un système A' identique mais à  $T' = -T$  ?

- Propriétés de la température absolue
  - o nous avons vu que  $\Delta S + \Delta S' \geq 0$  (le nombre total d'états accessibles ne doit pas diminuer dans le processus)
  - o Or, si  $E$  est très proche de  $E'$ ,  $\Delta S \approx \frac{\partial S_{init}}{\partial E}(E_{fin} - E_{init}) + \dots$
  - o Donc  $\underbrace{\frac{\partial S_{init}}{\partial E}}_{\beta_{init}} \underbrace{(E_{fin} - E_{init})}_Q + \underbrace{\frac{\partial S'_{init}}{\partial E'}}_{\beta'_{init}} \underbrace{(E'_{fin} - E'_{init})}_{Q'} \geq 0$
  - o Mais  $Q = -Q' \Rightarrow (\beta_{init} - \beta'_{init})Q \geq 0$
  - o Si le système A reçoit la chaleur ( $Q > 0$ ,  $Q' = -Q < 0$ ),  
 $T_{init} < T'_{init}$ 
    - la chaleur va du système à température plus élevée vers celui à température plus basse!
    - Et nous avons dit qu'elle est égale pour deux systèmes en équilibre.
    - Notre définition de  $T$  possède donc bien les qualités que nous attribuons familièrement à la température.
  - o Quel est le système chaud entre un à système à  $T > 0$  et un autre à  $T < 0$ ?

### Réservoir thermique

Soit un système A' très grand, i.e. qui contient énormément plus d'états accessibles qu'un système A avec lequel il est en contact. Peu importe la quantité de chaleur  $Q'$  qui lui est transférée, sa température reste inchangée.

- exemples:
  - o une maison p/r à un frigo
  - o un fleuve p/r à une centrale thermique
  - o mais un verre de jus p/r à un glaçon n'est pas un bon réservoir thermique: le jus refroidit significativement à mesure que le glaçon fond

### Propriété de l'entropie

- Conceptuellement, quand  $T \rightarrow 0$ ,  $\Omega \rightarrow 1$  et  $S \rightarrow 0$ .
- En pratique, il subsiste toujours quelques états dont la fluctuation entraîne toutefois des changements d'énergie minimes (par exemple, les interactions avec les spins nucléaires, dites hyperfines). Les processus qui nous intéressent sont cependant tous "arrêtés": à  $T \rightarrow 0_+$ ,  $S \rightarrow S_0$  l'entropie résiduelle.

### Équation fondamentale

- À la chaleur absorbée par un système correspond un changement d'entropie:  $dQ = TdS$ .
- Au dernier cours, nous avons vu que  $Q \equiv \Delta E + W$ .
- Donc  $TdS = dE + dW$ .
- En particulier, pour un travail mécanique sur un gaz,  $dW = p dV$  donc

$$TdS = dE + p dV$$

- Sachant que la dérivée totale est égale à la somme des dérivées partielles

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_V dE + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E dV \Rightarrow p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E$$

- Par exemple, pour le gaz parfait,

$$\Omega = C V^N E^{3N/2} \Rightarrow S = k \ln \Omega = k(\ln C + N \ln V + \frac{3}{2} \ln E)$$

et

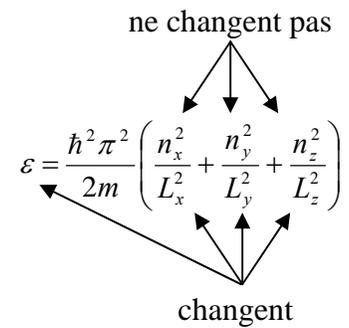
$$p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_E = kT N/V \Rightarrow pV = NkT$$

- Ceci constitue l'équation d'état pour un gaz parfait.
- *Équation d'état*: relation entre les paramètres macroscopiques d'un système et sa température

### Échange purement mécanique quasi-statique entre systèmes

- $dQ = 0$  mais  $dQ = TdS$  et  $T \neq 0 \Rightarrow dS = 0$
- Point de vue quantique, pendant un travail quasi-statique, les molécules ne change pas de fonction d'onde ou d'état même si  $V$  change (ou en fait, restent dans le même ensemble d'états)
  - o mais leur énergie change
- Le faire de façon abrupte impliquerait que certaines molécules changent d'état, et le deuxième principe nous dit qu'elles auraient tendance à aller vers une situation impliquant une plus grande multiplicité :  $dS > 0$
- en passant,  $dE = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_V dS + \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S dV$   
 $\Rightarrow dE = TdS - dW = TdS - pdV \Rightarrow p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$
- **Un travail quasi-statique implique de ne pas créer d'entropie pendant le processus.**  
(S'il reste du temps, systèmes en contact thermique et mécanique)

### *Pendant une transformation quasi-statique*



### Résumé

Nous avons maintenant une définition de la température :

$$\beta = \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} \quad \text{ou encore} \quad \frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

Elle n'est pas simplement la division de l'élévation du mercure dans un capillaire en 100 intervalles entre le point de fusion et de vaporisation de l'eau. Au mieux, ceci fixe (arbitrairement) la valeur de  $k$ . La température représente plutôt la capacité de systèmes à échanger de la chaleur.

- Dans le cas d'un gaz,  $kT/2$  représente l'énergie par degré de liberté
- Deux systèmes à températures différentes mis en contact thermique échangeront de l'énergie jusqu'à atteindre la même température.
- Ceci maximisera l'entropie totale du système.
- Si  $T > 0$ , la chaleur sera transférée du système de plus haute température à celui de plus basse température
- Un travail quasi-statique implique  $dS=0$
- Équation fondamentale :  $kT d \ln \Omega \equiv TdS = dE + dW \equiv dQ$

### Principes de la thermodynamique

- 0) si deux systèmes sont en équilibre thermique avec un troisième, alors ils sont en équilibre entre eux (thermométrie)
- 1) l'énergie d'un système isolé est constante. Si le système interagit avec l'extérieur, son énergie changera selon le travail qu'il effectue ( $W$ ) et la chaleur qu'il absorbe ( $Q$ ):
- 2) tout processus dans un système isolé tend à faire augmenter l'entropie:
- 3) Quand  $T \rightarrow 0_+$ ,  $S \rightarrow S_0$  où  $S_0$  est une entropie résiduelle due à des processus qui n'affectent pas ceux qui nous intéressent