

Cours 05 – Paramètres thermodynamiques

Survol:

- Température absolue
- Capacité calorifique et chaleur spécifique
- Mesure de l'entropie
- Paramètres intensifs et extensifs

Température absolue

- Au cours précédent, nous avons défini un paramètre: $\frac{1}{T} \equiv k \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E}$
- Il est indépendant de n'importe quel thermomètre.
- Il est fondamental car il définit l'état d'équilibre et entre dans plusieurs expressions théoriques (ex: équation d'état);
 - o on doit donc pouvoir se servir de n'importe quelle expression théorique pour déterminer la température.

On peut se servir par exemple de la loi des gaz parfaits pour déterminer la température d'un gaz :

$$T = \frac{pV}{kN}$$

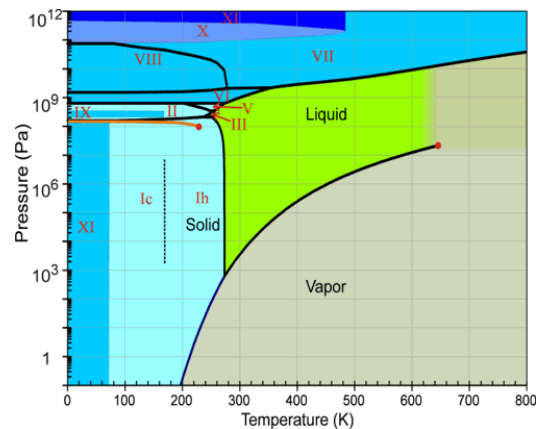
Par contre, nous n'avons pas encore établi la valeur de la constante k . On peut pour l'instant mesurer des rapports de température pour au moyen d'un gaz parfait par la relation

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{p_1}{p_2}$$

Pour établir une température fixe, il nous faut donc un point où la pression p est également définie: le point triple de l'eau :

- Par convention, la température à laquelle les trois phases de l'eau (solide, liquide, vapeur) sont à l'équilibre est **273.16 K exactement**
- On utilisera pour cela une *cellule à point triple*.
- On peut mettre un thermomètre à gaz parfait (V constant) en contact avec la cellule
- Sa température sera 273.16 K, sa pression p_t
- Par la suite, on peut connaître sa température lorsqu'en contact avec n'importe quel autre système par

$$T = \frac{p}{p_t} 273.16K$$



Capacité calorifique et chaleur spécifique

- Capacité calorifique: quantité de chaleur nécessaire à un système pour faire augmenter sa température d'un degré

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{Q}{\Delta T} = \frac{\partial Q}{\partial T}.$$

- Par contre, la quantité de chaleur requise dépend de la taille du système, et est souvent proportionnelle à la masse m .
- On définira donc la chaleur spécifique: $c = C/m$
- Dans des conditions quasi-statiques $dS = \frac{dQ}{T} \Rightarrow C = T \frac{\partial S}{\partial T}$

Le problème, c'est que la quantité de chaleur nécessaire pour faire augmenter la température d'un système dépend de la quantité de travail effectué par ce système durant le processus

$$Q = \Delta E + W \Rightarrow C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta E + W}{\Delta T}$$

Même si la température est une fonction bien définie de l'énergie du système, C peut prendre n'importe quelle valeur selon la quantité de travail effectué. On définira donc deux capacités calorifiques particulières:

- Volume constant, donc le système ne peut effectuer de travail ($W=0$)

$$\circ C_V = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E}{\Delta T} \right)_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V$$

- Pression constante

- o Dans la vie de tous les jours, lorsqu'on chauffe la matière, elle changera en général de volume et on peut difficilement l'en empêcher.
- o Par contre, la pression de son environnement est souvent maintenue constante :
- o $C_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E + W}{\Delta T} \right)_P = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta E + P\Delta V}{\Delta T} \right)_P = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$

- On peut aussi imaginer B constant dans les systèmes magnétiques, etc.
- Que mesurez-vous si:
 - o
 - o
 - o
 - o
 - o
 - o au milieu du XIXe siècle, on mesurait souvent la chaleur contenue dans un système en l'immergeant dans l'eau.
 - o on a donc défini 1 calorie comme l'énergie nécessaire à faire chauffer un gramme d'eau de 14.5 à 15.5 C = 4.184 J

C_v et énergie d'un gaz parfait monoatomique

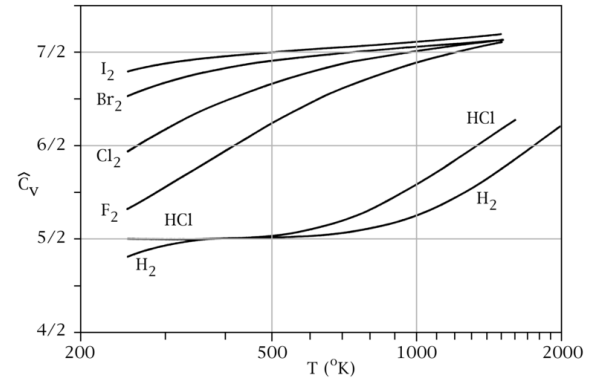
On sait que $\Omega(E) = CV^N E^{3N/2}$

$$\text{Donc } \ln \Omega = \ln C + N \ln V + \frac{3N}{2} \ln E$$

$$\text{Or, } \frac{1}{kT} = \frac{\partial \ln \Omega}{\partial E} = 0 + 0 + \frac{3N}{2} \frac{1}{E} \Rightarrow E = \frac{3N}{2} kT, E = \frac{fN}{2} kT$$

pour f degrés de liberté

$$\text{Et } C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_V = 3Nk/2, C_V = fNk/2 \text{ pour } f \text{ degrés de liberté}$$



Source : Wikipédia, d'après Lewis and Randall (1961)

Travail et l'énergie interne d'un système

- Le travail est *mesurable*.
- On peut donc connaître l'énergie du système en n'importe quel point b par rapport au point a en l'atteignant au moyen d'un travail mesurable W_{ab} .
- On peut alors utiliser un thermomètre (dont q est le paramètre thermométrique) pour caractériser le changement d'énergie.
- Pour chaque travail W , correspondant à un changement d'énergie ΔE , le paramètre q changera. On établira $\Delta E(q)$.
- Par la suite, si ΔE change, q nous permettra de savoir de combien

Exemple:

- Soit de l'eau dans une bouilloire.
- On la branche, donc on fait un travail électrique
- Considérant la puissance P , $W = -Pt$.
- Avec le thermomètre, on mesure q vs ΔE si $Q=0$
 - évidemment, il peut y avoir des pertes lors du chauffage ($Q \neq 0$)
- À mesure que le l'eau se refroidit, on sait à partir du paramètre q combien d'énergie a été relâchée dans l'environnement.

Mesure de la chaleur

- On peut faire passer le système A de l'état a à l'état b en le plaçant en contact thermique avec un système A' dont on connaît la variation d'énergie en fonction de q .
- On mesure la variation du paramètre q de A' pour connaître la quantité de chaleur transmise au système A.

Exemple:

- On place notre bouilloire d'eau chaude dans un bassin d'eau froide pendant quelques instants.
- On mesure la variation de q (température) pour l'eau de la bouilloire.
- Cette variation est associée à une quantité de chaleur connue selon la quantité d'énergie nécessaire à faire chauffer l'eau précédemment, et qui maintenant est transmise, en quantité égale, au bassin.

mesure de l'entropie

- on peut mesurer (ou calculer) la variation d'entropie entre un état a et b par:

$$\Delta S_{V,P} = S(T_b) - S(T_a) = \int_a^b dS = \int_a^b \frac{dQ}{T} = \int_a^b \frac{\partial Q}{\partial T} \frac{dT}{T} = \int_a^b C_{V,P} \frac{dT}{T} = C_{V,P} \ln \frac{T_B}{T_A}$$

si $C_{V,P}$ constant

- exemple:
 - quelle est le changement d'entropie de 1 L d'eau chauffée de 20 à 100 C à pression atmosphérique
 - $c_p \sim 1 \text{ cal/gK} = 4.184 \text{ J/gK}$, donc

$$\Delta S_p = c_p \ln \frac{100 + 273}{20 + 273} \times 1000 \text{ g} = 1010 \text{ J/K}$$

Paramètres intensifs et extensifs

- intensifs: qui ne changent pas avec la taille du système
- extensifs: qui changent avec la taille du système
- la division d'un paramètre extensif par un autre donne un paramètre intensif
- exemple:
 - la capacité calorifique C et la masse m sont des paramètres extensifs mais la chaleur spécifique $c = C/m$ est intensive
 - le volume V et la masse m sont extensifs, mais la densité $d = m/V$ est intensive

À retenir

- la température a une définition absolue; on doit déterminer k en posant arbitrairement la valeur de T dans un système pour lequel tous les paramètres thermodynamiques sont fixes: le point triple du diagramme de phase de l'eau
- la chaleur spécifique dépend du travail
- comment mesurer les échanges de chaleur et la variation d'entropie
- paramètres extensifs et intensifs