5 Calorimétrie

Les variables T, V, p et N peuvent être liés entre elles grâce à 4 lois phénoménologiques:

- la **loi de Boyle-Mariotte**: pour $T = cte$ et $N = cte$ alors $pV = cte$
- la **loi de Charles**: à $p = cte$ et $N = cte$ alors $\frac{V}{T} = cte$
- la **loi de Gay-Lussac**: à $V = cte$ et $N = cte$ alors $\frac{p}{T} = cte$
- la **loi d'Avogadro**: à $p = cte$ et $T = cte$ alors $\frac{V}{N} = cte$

enfin, la **loi phénoménologique** peut alors se traduire par: $\frac{pV}{NT} = cte$.

5.1 coefficients calorimétriques

Les **coefficients calorimétriques** sont des coefficients caractérisant la réponse du système à un transfert réversible de chaleur. On défini alors la **capacité thermique isochore** C_V représentant la chaleur à fournie pour augmenter de 1K la température d'un volume V de matière, le **coefficient de dilatation isobare** α_p représentant l'augmentation du volume V dut à l'augmentation de T et à $p = cte$ et le **Coefficient de compressibilité isotherme** χ_T représentant la diminution du volume V dut à l'augmentation de p et à $T = cte$ comme:

$$C_V = T\frac{\partial S(T,V)}{\partial T} \qquad \alpha_p = \frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial T} \qquad \chi_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V(T,p)}{\partial p} \tag{56}$$

Si l'on écrit explicitement le courant de chaleur I_Q et que l'on utilise les relations précédentes, on obtient alors que:

$$I_Q = C_V\dot{T}\frac{\alpha_p}{\chi_T}T\dot{V} \tag{57}$$

Nous pouvons alors écrire la chaleur infinitésimale comme:

$$\delta Q = I_Q dt = TdS(T,V) = C_V dt + \frac{\alpha_p}{\chi_T}TdV \tag{58}$$

Il est intéressant de remarquer les quelques relations suivantes:

$$C_V = \left.\frac{\partial U}{\partial T}\right|_V \qquad C_p = T\frac{\partial S(T,p)}{\partial T} = \left.\frac{\partial H}{\partial T}\right|_P \tag{59}$$

Où C_V et C_p sont les **capacités thermiques isobares et isochores** et qui ont la dimension d'une entropie. On introduit de plus la **capacité thermique molaire** $c_v = \frac{C_V}{N}$ (resp p) et la capacité thermique massique $c_v* = \frac{C_V}{M}$ (resp p).

5.2 Troisième principe de la thermodynamique

Nous commencerons par énoncer le **troisième principe de la thermodynamique:** `Lorsque la température d'un système homogène formé d'une seule substance tend vers le zéro absolu, température qui ne saurait être atteinte, son entropie tend vers zéro.`

Cela se traduit par: $\lim_{T\to 0} S(T, V(oup) = 0$, or l'entropie peut être traduit décrite par l'équation suivante pour $dV = 0$ (ou $dp = 0$):

$$S(T,V) = \int_0^T dS(T', V(oup) = \int_0^T \frac{\delta Q}{T'} = \int_0^T C_{V(oup)} \frac{dT'}{T'} \tag{60}$$

ce qui nous donne alors par le **troisième principe que:**

$$\lim_{T\to 0} C_{V(oup)} = 0 \tag{61}$$

5.3 Relations de Mayer et de Reech

les **relations de Mayer et de Reech** sont des relations liant la **capacités thermiques isochore** C_V et la **capacités thermiques isobare** C_p.

On peut définir le **volume infinitésimal** ainsi que la **chaleur infinitésimale** comme:

$$dV = \alpha - pVdT - \chi_T V dp \qquad \delta Q = C_V dT + \frac{\alpha_p}{\chi_T} T dV \tag{62}$$

avec quelques transformations supplémentaires, on trouve alors la **relation de mayer**:

$$C_p - C_V = \frac{\alpha_p^2}{\chi_T} TV \tag{63}$$

Ainsi que la **relation de Reech**:

$$\frac{C_p}{C_V} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \tag{64}$$

puis on défini le **coefficient gamma** qui est le **indice adiabatique** ou le **coefficient de Laplace** que l'on écrit alors comme:

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} = \frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \Big(\frac{\partial S(T,p)}{\partial T} \Big)^{-1} = \frac{\chi_T}{\chi_S} \tag{65}$$

ou on aura défini le **coefficient de compressibilité isentropique** $\chi_S = -\frac{1}{V} \frac{\partial V(S,p)}{\partial p}$. On notera aussi que quand le système est indilatable et incompressible $\left(\frac{\alpha_p^2}{\chi_T}\right) \approx 0$, on aura alors que $C = C_p = C_V$.

5.4 Capacité thermique des solides et gaz parfaits

Nous commencerons par énoncer la **loi de Dulong et Petit** qui nous dit que `a température suffisamment élevée, la capacité thermique C de nombreux solides est proportionnelle à la quantité de matière et indépendante de la température`, ce qui se traduit par:

$$U = CT = 3NRT \tag{66}$$

On notera aussi les relations suivantes qui sont valables pour les gaz parfaits:

$$dV = C_V dT \qquad dH = C_p dT \tag{67}$$

5.5 Coefficients calorimétriques et entropie du gaz parfait

En utilisant les lois et relations que nous avons pu voir dans ce chapitre, nous pouvons noter la capacité thermique isochore, isobare et l'enthalpie comme:

$$C_V = cNR \qquad C_p = (c+1)NR > 0 \qquad H = (c+1)NRT \tag{68}$$

Le **coefficient gamma** peut alors s'écrire $\gamma = \frac{c+1}{c}$.

Nous pouvons remarquer plusieurs relations bien utiles dans certains systèmes spécifiques:

- Dans un **processus isentropique** à entropie constante ($\Delta S_{i\to f} = 0$) on aura $TV^{\gamma-1} = cte$, $p^{1-\gamma}T^{\gamma} = cte$, $pV^{\gamma} = cte$
- Dans un **processus isotherme** on a que $pV = cte$