

Thermodynamique 1:



1. Outils mathématiques:

$$Def: f: D \subset \mathbb{R}^c \mapsto \mathbb{R}.$$

$$(x, y) \mapsto f(x, y) \in \mathbb{R}.$$

$$Exp: f(x, y) = x \ln y \quad D = \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+^* \text{ vers } \mathbb{R}.$$

$$f(x, y) = \frac{x^c}{y}, \quad \mathbb{R} \times \mathbb{R}_+^* \text{ vers } \mathbb{R}.$$

2. Dérivées partielles:

$$f(x, y) = x^c \sin(y) - y.$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_{y=cte} = \frac{\partial}{\partial x} (x^c \sin(y) - y) \Big|_{y=cte}$$

$$= \frac{\partial}{\partial x} (x^c \sin y) - y \frac{\partial}{\partial x} (1) \Big|_{y=cte}$$

$$= \sin(y) \cdot c x^{c-1} - 0$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial f}{\partial x} \right|_y = c x^{c-1} \sin(y)}$$

$$\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_{x=cte} = \frac{\partial}{\partial y} (x^c \sin y - y) \Big|_{x=cte}$$

$$= x^c \cdot \frac{\partial}{\partial y} (\sin y) - \frac{\partial}{\partial y} (y)$$

$$\boxed{\left. \frac{\partial f}{\partial y} \right|_x = (x^c \cos y - 1)}$$

$$* \quad \frac{\partial^2}{\partial x^2} f, \quad \frac{\partial^2}{\partial y^2} f, \quad \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

2. Différentielle totale :

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

Différentielle total.

$$\boxed{\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}}$$

4. Integration d'une forme diff. totale on exacte :

$$df = \frac{1}{y} dx - \frac{x}{y^2} dy$$

$$df = \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy$$

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{y} & (1) \\ \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = -\frac{x}{y^2} & (2) \quad * \end{cases}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x} \right)_y = \frac{1}{y} \Rightarrow \left\| \frac{\partial f}{\partial x} = \frac{1}{y} \cdot x \right\|$$

$$\Rightarrow f(x, y) = \frac{1}{y} x + c(y) \quad (i)$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial f}{\partial y} \right)_x = -\frac{x}{y^2} + c'(y)} \quad * (i') \quad c'(y) = \frac{dc}{dy}$$

$$\bullet (2) = (2') \quad (\Rightarrow) \quad -\frac{x}{y^2} + c'(y) = -\frac{x}{y^2}$$

$$\frac{\partial c}{\partial y} = c'(y) = 0$$
$$\boxed{c = k \in \mathbb{R}}$$

$$\boxed{f(x, y) = \frac{x}{y} + k} \quad (k \in \mathbb{R})$$

T. Relation entre dérivées partielles :

$$f(x, y, z) = 0$$

$$x = x(y, z) \quad / \quad y = y(x, z) \quad / \quad z = z(x, y).$$

$$dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz \quad (1)$$

$$dy = \frac{\partial y}{\partial x} dx + \frac{\partial y}{\partial z} dz \quad (2)$$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy \quad (3)$$

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \left(\frac{\partial x}{\partial y} dy + \frac{\partial x}{\partial z} dz \right) + \frac{\partial z}{\partial y} dy$$

$$\boxed{0} dy + \boxed{1} dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial y} \right) dy + \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} dz$$

dy et dz sont indépendants.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial z} = 1 \Rightarrow \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right) = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial z} \right)} \quad (1) \\ \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y} + \frac{\partial z}{\partial y} = 0. \end{array} \right.$$

$$\frac{\partial z}{\partial y} = - \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y} \quad (2)$$

$$\frac{1}{\frac{\partial y}{\partial z}} = - \frac{\partial z}{\partial x} \cdot \frac{\partial x}{\partial y}$$

$$\boxed{\frac{\partial z}{\partial x} \times \frac{\partial x}{\partial y} \times \frac{\partial y}{\partial z} = -1}$$

$$\frac{\partial x}{\partial y} \times \frac{\partial y}{\partial z} \times \frac{\partial z}{\partial x} = -1$$

$$f(p, v, T) = 0.$$

$$\left. \frac{\partial v}{\partial p} \right|_T = \frac{1}{\left. \frac{\partial p}{\partial v} \right|_T}$$

6. Coefficient thermoélastique :

$$f(p, v, T) = 0.$$

6. Coefficient thermoélastique :

$$f(P, V, T) = 0.$$

* Coef. de dilatation à pression constante : (isobare).

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

* Coef. d'augmentation de pression à volume constant (isochor)

$$\beta = \frac{1}{P} \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$$

* coefficient de compressibilité à T = cte : (isotherme)

$$\chi_T = - \frac{1}{V} \cdot \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_T$$

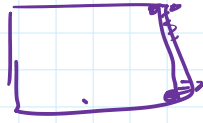
Demo: $\chi_T \cdot \frac{\beta}{\alpha} = \frac{1}{P}$

Ex d'app: $P \cdot V = n R T$ → points matériels $n \gg 0$
→ sans interactions.

$$\alpha = \frac{1}{V} \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{PV}$$
$$V = nR \frac{T}{P}$$

$$\left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_P = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ nR \cdot \frac{T}{P} \right\}_P = \frac{nR}{P} \cdot \frac{\partial T}{\partial T} = \frac{nR}{P}$$

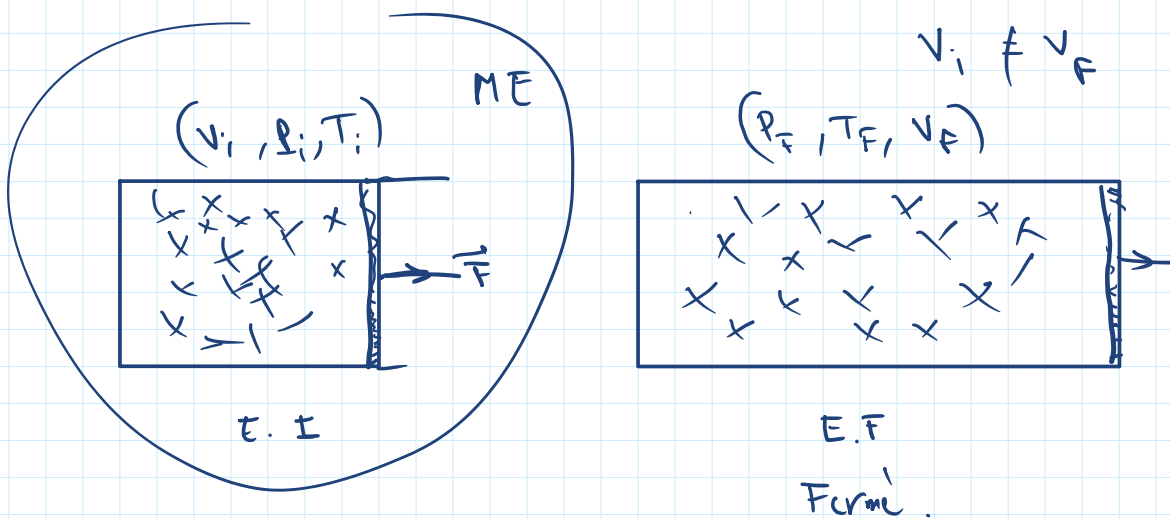
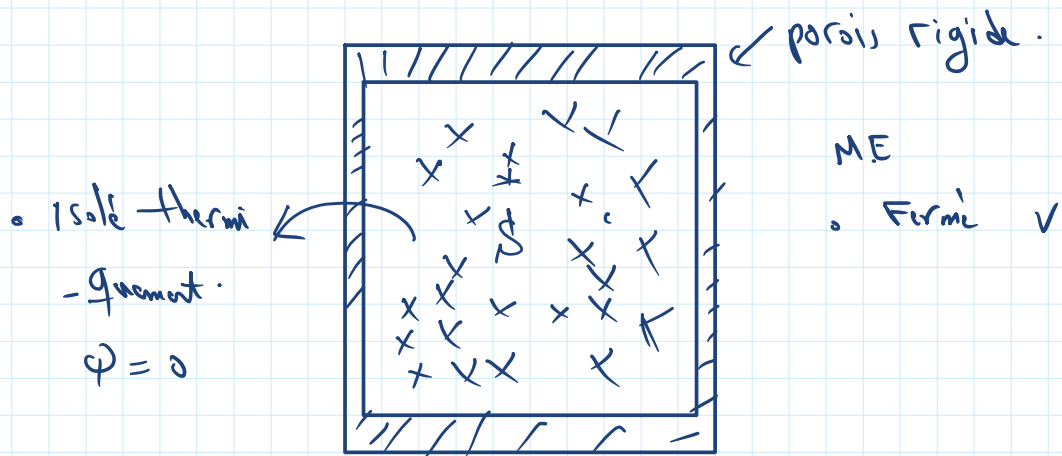
* " " méconiquement \Rightarrow si sa paroi est rigide.

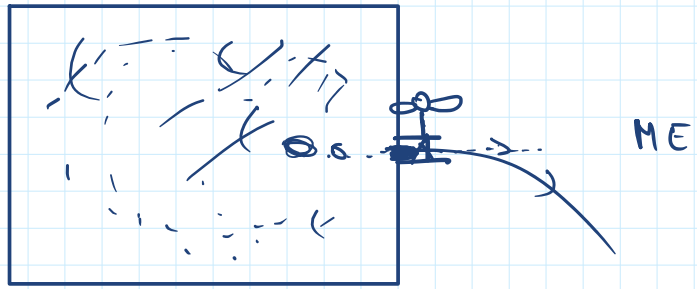


* système ouvert : S.O. peut échanger de la matière.

* système Fermi : sa masse et sa composition chimique restent invariables.

* système en équilibre : grandeurs macroscopiques (P, V, T) sont constants dans le temps et tout point du système.



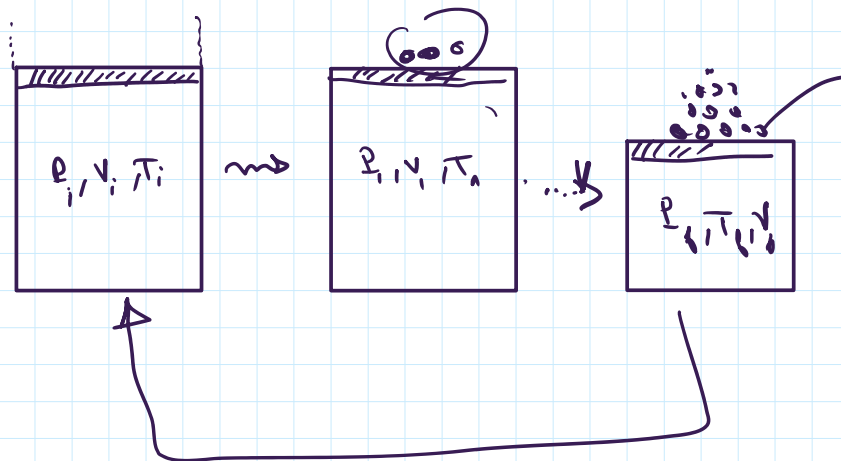


Transformation d'un système :

$$(P_i, T_i, V_i) \xrightarrow{t} (P_f, T_f, V_f)$$

+ transformation.

• Transformation réversible : infinité d'états d'équilibre.



c.

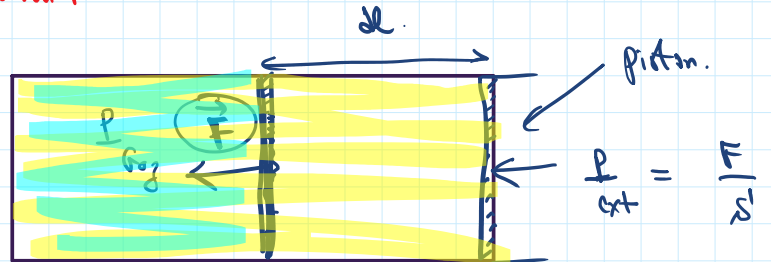
(P_i, V_i, T_i)	$\xrightarrow{P_i = P_f}$ isobare.	(P_f, V_f, T_f)
(P_i, V_i, T_i)	$\xrightarrow{V_i = V_f}$ isochore.	(P_f, V_f, T_f)
(P_i, V_i, T_i)	$\xrightarrow{T_i = T_f}$ isotherme.	(P_f, V_f, T_f)

* Transformation : adiabatique : pas d'échange de chaleur

$$\delta Q = 0 \text{ échange}$$

* Transformation cyclique: $(P_i, V_i, T_i) \rightarrow \dots \rightarrow (P_i, V_i, T_i)$

échange de travail:



$$\delta W = F \cdot dx \Rightarrow |\delta W| = |F| \cdot |dx|$$

$$|\delta W| = P_{ext} \cdot S \cdot |dx|$$

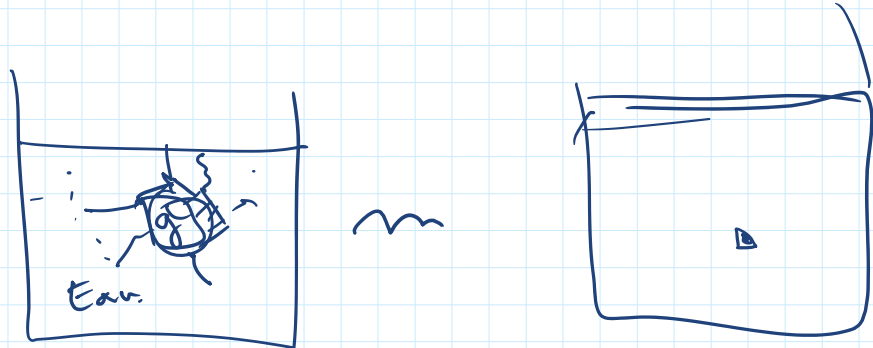
$$|\delta W| = P_{ext} \cdot dV$$

Convention

- δW reçoit du travail $\parallel \delta W > 0 \parallel$
 $\parallel dV < 0 \parallel$
 $\delta W = - P_{ext} dV$
- δW fournit du travail: $dV > 0$
 $P_{ext} > 0$
 $\delta W = - P_{ext} dV$

chaleur :

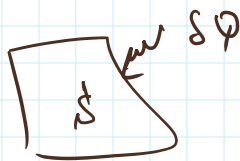
Q est échangée avec le M.E \rightarrow la variation de Température
 \rightarrow le changement phase.



Changement de phase.
 $T = \text{cte.}$

Convention: $Q > 0$: elle est reçue par le système
 $Q < 0$: si elle est perdue par le système.

Capacité calorifique: $[Q] = J$
 $[m] = J$



$T \rightarrow T + \Delta T$

$$C = \frac{\delta Q}{\Delta T}$$

$$[C] = J/K$$

C: la quantité de chaleur nécessaire pour élever la
Température d'un corps par 1K .

C: dépend du matériau.

chaleur massique C_m (chaleur spécifique)

$$C_m = \frac{C}{m} \quad [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1}]$$

chaleur molaire: C_n

$$C_n = \frac{C}{n} \quad : [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$$

* Capacité calorifique C_p , C_v d'un gaz.

* $C_p \approx C_v$: D'une manière générale pour
les solides et les liquides

* $C_p \neq C_v$: pour les gaz.

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad \text{PV}$$

Quantité de chaleur infinitésimale lors d'une Transf.

réversible. ..

$$(P, V, T) \xrightarrow{\tau_{AB}} (P+\Delta P, T+\Delta T, V+\Delta V)$$

Quantité de chaleur échangée lors τ_{AB}

$$\delta Q = c_p \Delta T + h \Delta P$$

$$\delta Q = c_v \Delta T + \ell \Delta V$$

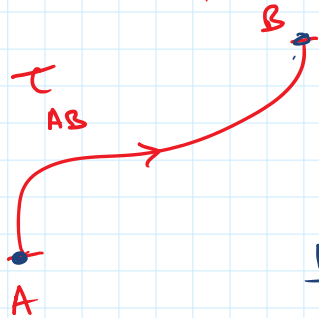
$$\delta Q = \lambda \Delta P + \mu \Delta V$$

ℓ, λ, μ

$$\delta Q \begin{cases} c_p \Delta T + h \Delta P & \text{I} \quad P = \text{cte} \\ c_v \Delta T + \ell \Delta V & \text{II} \quad \text{iso chr.} \\ \lambda \Delta P + \mu \Delta V & \text{III} \end{cases}$$

$c_p, c_v, h, \ell, \lambda, \mu$: coefficient calorimétrique

1er principe: Bilan énergétique.



Énergie interne

$$|\Delta U|_{AB} = Q_{AB} + W_{AB}$$

$$U_B - U_A = Q_{AB} + W_{AB}$$

1) Transformation cyclique $A \equiv B$.

$$U_A = U_B \Rightarrow \Delta U = 0$$

$$\Rightarrow W_{AB} = -Q_{AB}$$

2) Système isolé: pas d'échange de chaleur, ni de travail.

$$\begin{cases} \dot{Q} = 0 \\ \dot{W} = 0 \end{cases}$$

$$\boxed{\begin{matrix} \Delta U = 0 \\ U = \text{cte} \end{matrix}}$$

3) Transformation reversible + infinitesimal.

$$dU = \delta Q + \delta W.$$

$$p_{\text{ext}} = p_{\text{int}} = p.$$

$$= (C_V \cdot dT + p \, dV) - p \, dV.$$

$$\boxed{dU = C_V \, dT + (C_V - p) \, dV}$$

Labriss. Habert : Thermodynamique.