UNIVERSITE ABDELMALEK ESSAADI

TETOUAN

FACULTE DES SCIENCES

MODULE : PHYSIQUE 1
FILIERE : SMPC - S1

Cours de

THERMODYNAMIQUE

Pr. Mounir El Yakhloufi

Septembre 2015

INTRODUCTION ET NOTIONS MATHEMATIQUES

I – INTRODUCTION

Comme son nom l'indique, la thermodynamique fut tout d'abord la partie de la physique traitant des relations entre la mécanique et la chaleur.

La thermodynamique est une science assez récente, elle est née vers les années 1820, au début de l'ère industrielle, de la nécessité de connaître, sur des machines thermiques construites, la relation entre les phénomènes <u>thermiques</u> et les phénomènes <u>dynamiques</u>. La machine à vapeur inventée par James Watt (1er brevet déposé dès 1769) transformait l'énergie thermique produite par la combustion du charbon en travail mécanique.

Sadi Carnot (1776-1832), qu'on présente comme le fondateur de la thermodynamique a publié en 1824 un traité intitulé "*réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance*". La machine n'est pas étudiée comme un ensemble de parties séparées, mais dans sa globalité : un système capable de fournir du travail mécanique en recevant de la chaleur d'un foyer (source chaude), et en cédant de la chaleur à un réfrigérant (source froide).

Actuellement, la thermodynamique peut se définir comme l'étude des relations entre les différents types d'énergie, et concerne toutes les modifications possibles qui peuvent se produire dans la matière.

On peut aborder la thermodynamique à deux niveaux différents :

1) <u>*Le niveau macroscopique*</u> (seul domaine observable expérimentalement) qui est celui des propriétés mesurables de la matière (volume, pression, température, production d'énergie, ...). C'est une démarche phénoménologique basée sur deux principes généraux. C'est le domaine de <u>la thermodynamique classique</u>.

2) <u>*Le niveau microscopique*</u> qui est celui des molécules (atomes ou ions) avec mouvements divers et interactions. C'est une démarche causale basée sur la construction de modèles (à l'échelle atomique) traités par une théorie mathématique statistique. C'est le domaine de la théorie cinétique et de <u>la thermodynamique statistique</u>.

Dans ce cours, on s'intéresse à l'approche phénoménologique de la thermodynamique.

II- NOTIONS MATHEMATIQUES

1) Fonctions de plusieurs variables.

Nous nous attacherons à certaines propriétés des fonctions réelles (définie dans une partie de R^3) de variables réelles (dans R), R étant l'ensemble des nombres réels, en particulier aux fonctions $f(x, y, z)$.

a) Dérivée partielle.

Soit une fonction $f(x, y, z)$; on appelle dérivée partielle de la fonction f par rapport à x au point $M_0(x_0, y_0, z_0)$ l'expression :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \lim_{x \to x_0} \frac{f(x, y_0, z_0) - f(x_0, y_0, z_0)}{x - x_0}$$

C'est la dérivée de f par rapport à x lorsque les autres variables y et z sont maintenues constantes.

Si les dérivées partielles $\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z}$ existent et sont finies, la fonction $f(x, y, z)$ est différentiable en M_0.

Les dérivées partielles secondes peuvent être également calculées :

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

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

Si les dérivées partielles premières existent et sont continues au voisinage de M_0 et si les dérivées partielles secondes existent, les égalités suivantes existent au voisinage de M_0 :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

Exemple : $f(x,y) = x^2 \sin y - y$

On calcule les dérivées premières et secondes et on vérifie les égalités entre les dérivées secondes croisées ;

$$\frac{\partial f}{\partial x} = 2x \sin y \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 \cos y - 1 \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = 2 \sin y \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = -x^2 \sin y$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = 2x \cos y \quad , \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 2x \cos y \Rightarrow \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

b) Fonctions composées :

Considérons une fonction $f(u,v,w)$ telle que u , v et w soient elles-mêmes des fonctions des variables x et y.

Ainsi, les dérivées de f par rapport à x et y s'écrivent respectivement :

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x}$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial y}$$

Exemple :

Soit : $f(u,v,w) = uv-w$ où $u = x$, $v = x\sin y$ et $w = y$

Calculons la dérivée de $f(x,y)$ par rapport à x, ainsi :

$$\frac{\partial f}{\partial u} = v = x\sin y \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial v} = u = x \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial w} = -1 \;\; avec \;\; \frac{\partial u}{\partial x} = 1 \quad , \quad \frac{\partial v}{\partial x} = \sin y \, , \; \frac{\partial w}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial x} = 2x\sin y$$

De la même manière, on déduit :

$$\frac{\partial f}{\partial u} = v = x\sin y \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial v} = u = x \quad , \quad \frac{\partial f}{\partial w} = -1 \;\; avec \;\; \frac{\partial u}{\partial y} = 0 \quad , \quad \frac{\partial v}{\partial y} = x\cos y \, , \; \frac{\partial w}{\partial y} = 1$$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial f}{\partial u}\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial f}{\partial w}\frac{\partial w}{\partial y} = x^2\cos y - 1$$

Autre exemple : Soit $x = r\cos\theta$ *avec* $r \neq cte$ et $\theta = \omega t$, $\omega = cte$

Calculons la dérivée de x par rapport à t :

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \frac{\partial x}{\partial r}\frac{dr}{dt} + \frac{\partial x}{\partial \theta}\frac{d\theta}{dt} = \cos\theta\frac{dr}{dt} - r\omega\sin\theta$$

2) Différentielle et forme différentielle

Soit $f(x,y,z)$ une fonction différentiable en M_0. La différentielle df de cette fonction s'écrit :

$$df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz$$

En physique, on utilise généralement cette expression pour évaluer la variation df d'une fonction, lorsque les variables x, y, et z subissent les accroissements élémentaires dx, dy et dz.

Par analogie, on appelle *forme différentielle* $\delta\omega$ une fonction du type :

$$\delta\omega = P(x,y,z)\, dx + Q(x,y,z)\, dy + R(x,y,z)\, dz$$

Tout le problème consiste à savoir dans quelles conditions $\delta\omega$ serait la différentielle d'une certaine fonction $f(x,y,z)$, c'est-à-dire $\delta\omega \equiv df$

Si cette fonction existe : $df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz \equiv \delta\omega$

Dans ce cas, on peut écrire : $P = \frac{\partial f}{\partial x}$; $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$; $R = \frac{\partial f}{\partial z}$

Ceci détermine les conditions imposées à P, Q et R puisque si df est une différentielle,

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} \quad ; \quad \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y}$$

D'où :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} \quad ; \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$$

La condition nécessaire et suffisante pour que $\delta\omega$ soit la différentielle d'une fonction f s'écrit :

$$\boxed{\delta\omega = P(x,y,z)dx + Q(x,y,z)dy + R(x,y,z)dz \equiv df \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \; ; \; \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x} \; ; \; \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}}$$

Il est alors possible de déterminer la fonction $f(x,y,z)$ à une constante près.

Exemple : Soit la forme différentielle suivante : $\delta\omega = 2x\sin y \; dx + \left(x^2\cos y - 1\right)dy$

Vérifier si $\delta\omega$ est une différentielle totale, si oui calculer la fonction $f(x,y)$.

Vérifions si $\delta\omega(x,y)$ est une différentielle totale.

$$P = 2x\sin y \; ; \; Q = x^2\cos y - 1$$

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 2x\cos y \; ; \; \frac{\partial Q}{\partial x} = 2x\cos y \Rightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow Donc \; \boxed{\delta\omega \equiv df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)dy}$$

Par conséquent on peut écrire que : $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right) = P$ *et* $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right) = Q$

Déterminons maintenant cette fonction $f(x,y)$.

$$P(x,y) = 2x\sin y = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x,y) = \int 2x\sin y \; dx \Rightarrow f(x,y) = x^2\sin y + g(y)$$

(On a intégré $f(x,y)$ par rapport à x et on a considéré que y était constante $\Rightarrow$ la constante d'intégration peut être fonction de y !!)

Dérivons maintenant cette fonction par rapport à y, cette dérivée doit être égale à $Q = \frac{\partial f}{\partial y}$

Ainsi on peut déterminer $g(y)$.

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2\cos y + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = x^2\cos y - 1 \text{ ; d'où : } g'(y) = -1 \Rightarrow g(y) = \int -dy = -y + cte$$

Soit finalement : $\boxed{f(x,y) = x^2\sin y - y + cte}$

3) Fonctions implicites & relations entre dérivées partielles

Les fonctions d'état des systèmes thermodynamiques sont de la forme f(x,y,z)=0.

La connaissance de cette fonction n'est généralement pas nécessaire pour étudier le système mais il est absolument nécessaire de savoir dans quelles conditions cette équation permet au voisinage du point $M_0(x_0,y_0,z_0)$ de définir les fonctions explicites x, y et z, c'est à dire que chacune de ces variables peut être considérée comme une fonction des deux autres : $x=x(y,z)$; $y=y(x,z)$; $z(x,y)$

Si au voisinage d'un point $M_0(x_0,y_0,z_0)$ vérifiant $f(x_0,y_0,z_0)=0$, les dérivées partielles de $f(x,y,z)$ sont continues et si $\frac{\partial f}{\partial z}(M_0)\neq 0$, alors l'équation $f(x,y,z)=0$ définit implicitement une fonction continue $z(x,y)$ et une seule au voisinage de M_0.
Si les conditions sont vérifiées pour les variables x et y, la fonction $f(x,y,z)=0$ définit implicitement les fonctions $x(y,z)$, $y(x,z)$ et $z(x,y)$.

Lorsque $f(x,y,z) = 0$ est une fonction implicite, les propriétés suivantes sont vérifiées :

$$f(x,y,z) = 0 \Rightarrow df = \frac{\partial f}{\partial x}dx + \frac{\partial f}{\partial y}dy + \frac{\partial f}{\partial z}dz = 0$$

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

$$dy = -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial y}}dx - \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}}dz = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz$$

$$dx = -\frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial x}}dy - \frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial x}}dz = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

Ces trois égalités permettent de déduire :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z} \quad ; \quad \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x} \quad ; \quad \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_z}$$

et :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -\frac{\frac{\partial f}{\partial y}}{\frac{\partial f}{\partial x}} \cdot -\frac{\frac{\partial f}{\partial z}}{\frac{\partial f}{\partial y}} \cdot -\frac{\frac{\partial f}{\partial x}}{\frac{\partial f}{\partial z}} \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$$

Exemple 1 :

$$df = (2xy-y)\,dx + (x^2-x+4y^3)\,dy$$

Montrer que df est une différentielle totale et calculer f(x,y).

$$P = 2xy - y \;\; ; \;\; Q = x^2 - x + 4y^3$$

$\dfrac{\partial P}{\partial y} = 2x - 1 \;\; ; \;\; \dfrac{\partial Q}{\partial x} = 2x - 1 \Rightarrow \dfrac{\partial P}{\partial y} = \dfrac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow$ Donc df est bien une différentielle totale

Déterminons maintenant cette fonction $f(x,y)$.

$$P(x,y) = 2xy - y = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x,y) = \int (2xy - y)\,dx \Rightarrow f(x,y) = x^2y - xy + g(y)$$

Dérivons cette fonction par rapport à y, cette dérivée doit être égale à $Q = \dfrac{\partial f}{\partial y}$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = x^2 - x + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = x^2 - x + 4y^3 \text{ ; d'où : } g'(y) = 4y^3 \Rightarrow g(y) = \int 4y^3 dy = y^4 + cte$$

Soit finalement : $\boxed{f(x,y) = x^2 - x + y^4 + cte}$

Exemple 2 :

La forme différentielle $df = y\sin x\, dx - \cos x\, dy$ est-elle une différentielle totale ? si oui calculer f(x,y).

$$P = y\sin x \;\; ; \;\; Q = -\cos x$$

$\dfrac{\partial P}{\partial y} = \sin x \;\; ; \;\; \dfrac{\partial Q}{\partial x} = +\sin x \Rightarrow \dfrac{\partial P}{\partial y} = \dfrac{\partial Q}{\partial x} \Rightarrow$ Donc df est bien une différentielle totale

Déterminons maintenant cette fonction $f(x,y)$.

$$P(x,y) = y\sin x = \frac{\partial f}{\partial x} \Rightarrow f(x,y) = \int (y\sin x)\,dx \Rightarrow f(x,y) = -y\cos x + g(y)$$

Dérivons cette fonction par rapport à y, cette dérivée doit être égale à $Q = \dfrac{\partial f}{\partial y}$

$$\frac{\partial f}{\partial y} = -\cos x + g'(y) \text{ or } \frac{\partial f}{\partial y} = -\cos x \text{ ; d'où : } g'(y) = 0 \Rightarrow g(y) = cte$$

Soit : $\boxed{f(x,y) = -y\cos x + cte}$