

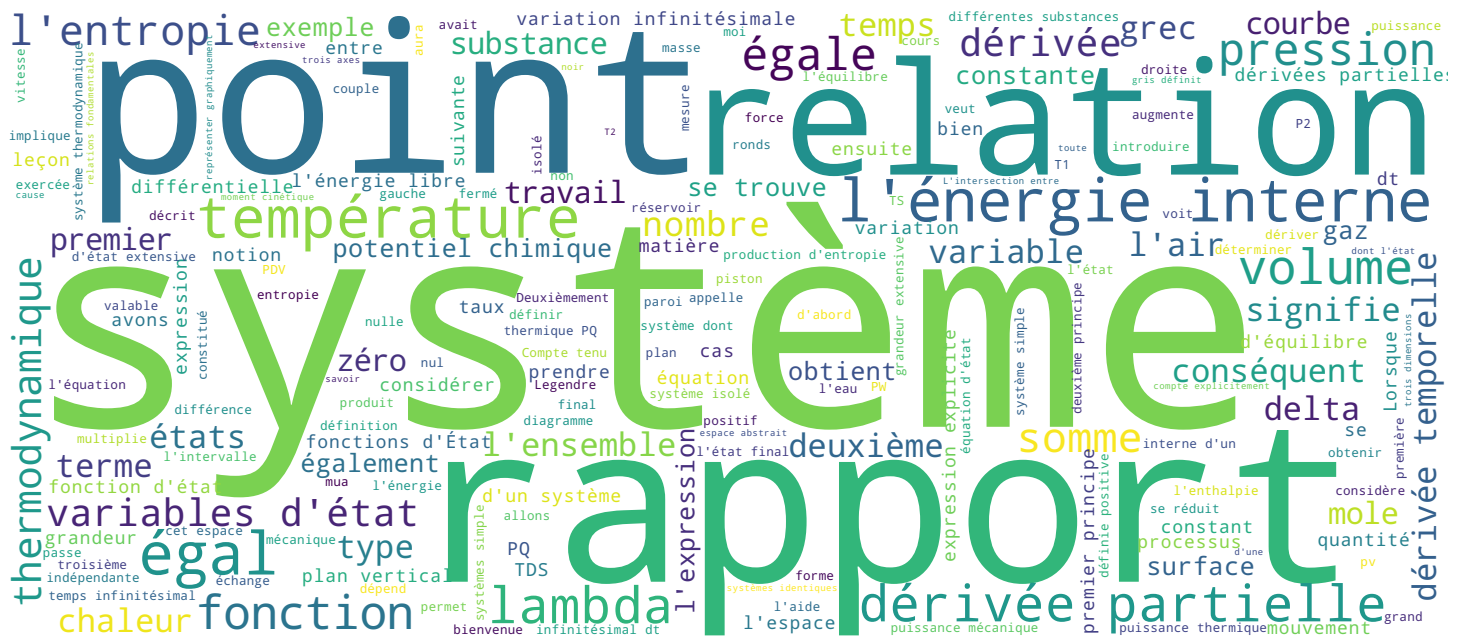
Thermodynamique

Relations fondamentales

Dr. Sylvain Bréchet



Hermann Ludwig Ferdinand von Helmholtz, 1821 - 1894



Search MOOC



Video





- Relation de Gibbs
- Relation d'Euler
- Relation de Gibbs-Duhem
- Espace des états, équation d'état

Thermodynamique

Bonjour et bienvenue à se moque de la thermodynamique. Cette leçon est consacrée aux relations fondamentales de la thermodynamique. Il y a trois relations fondamentales en thermodynamique. La première c'est la relation de type, la deuxième c'est la relation de l'air et la troisième c'est la relation de gypse Duhem. On va également dans cette leçon introduire deux notions importantes. Ces notions, c'est l'espace des États et l'équation d'État pour dériver la relation d'IPS.

Notes

Summary



0m 05s

Relation de Gibbs

- Variables d'état

- Entropie : S
- Volume : V
- Nombre de moles : $\{N_A\} \quad A = 1, \dots, r$

- Dérivée temporelle de l'énergie interne :

$$\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A$$

- Identités :

$$dU = \dot{U} dt \quad \text{et} \quad dS = \dot{S} dt \quad \text{et} \quad dV = \dot{V} dt \quad \text{et} \quad dN_A = \dot{N}_A dt$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$



Thermodynamique

On considère un système dont l'état est décrit par trois types de variables d'état. Premièrement, l'entropie S . Deuxièmement, le volume V et troisièmement, le nombre de moles des différentes substances du système. Il y a air substance et donc il y aura une variable nombre de moles pour chaque substance et pour dénoter l'ensemble de ces substances, eh bien, on introduit une accolade. On doit également définir. Certaines fonctions d'État. l'Énergie interne eu. La température T . La pression P et le potentiel chimique de la substance à nu. Ces fonctions d'État sont des fonctions des variables d'état du système, c'est à dire S , V et l'ensemble des SNA . Afin de dériver cette relation de type. On se base sur la dérivée temporelle de l'énergie interne. Du point qui est égal à treize points moins PV points plus la somme de A également a. R. De mua et n'a point. La relationship est une expression explicite de la différentielle de l'énergie interne. Pour obtenir cette expression, on va multiplier la dérivée temporelle de l'énergie interne par l'intervalle de temps infinitésimal dt , et on utilise les identités suivantes. D u est égal à i pour un dt, ds est égal à s pour un dt, dv est égal à V.

Notes

Summary



0m 36s

Relation de Gibbs

- Variables d'état

- Entropie : S
- Volume : V
- Nombre de moles : $\{N_A\} \quad A = 1, \dots, r$

- Dérivée temporelle de l'énergie interne :

$$\dot{U} = T\dot{S} - p\dot{V} + \sum_{A=1}^r \mu_A \dot{N}_A$$

- Identités :

$$dU = \dot{U} dt \quad \text{et} \quad dS = \dot{S} dt \quad \text{et} \quad dV = \dot{V} dt \quad \text{et} \quad dN_A = \dot{N}_A dt$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

Thermodynamique

- Fonctions d'état

- Energie interne : $U(S, V, \{N_A\})$
- Température : $T(S, V, \{N_A\})$
- Pression : $p(S, V, \{N_A\})$
- Potentiel chimique de A : $\mu_A(S, V, \{N_A\})$

Pour un dt , dN_A est égale à $\dot{N}_A dt$. En multipliant donc l'expression de la dérivée temporelle de l'énergie interne. Par l'intervalle de temps infinitésimal dt , on obtient la relation de Gibbs qui est la suivante. Début. Est égal à $T dS$. Moins $p dV$, plus la somme de $\mu_A dN_A$. On a donc obtenu une expression explicite pour la différentielle de l'énergie interne. Ce qu'on aimerait obtenir maintenant, c'est une relation explicite pour l'énergie interne.

Notes

Summary



2m 21s

Relation d'Euler

- Extensivité de l'énergie interne (λ sous-systèmes identiques) :

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$$

- Dérivée par rapport à λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} \frac{d(\lambda N_A)}{d\lambda} = U$$

- Variables d'état $S, V, \{N_A\}$ indépendantes de λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} N_A = U$$

- Relation d'Euler ($\lambda = 1$) :

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} N_A \quad \Rightarrow$$

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

Thermodynamique

Notes

Cette relation s'appelle la relation de l'air. Pour établir cette relation de l'air, on va utiliser l'extensibilité de l'énergie interne d'un système constitué de λ sous systèmes identiques. Ces sous systèmes sont eux mêmes des systèmes simples. L'énergie interne d'un sous système simple U est fonction de son entropie S , de son volume V et de l'ensemble du nombre de moles des différentes substances qui la constituent et non. L'entropie totale du système qui est constituée de λ sous systèmes identiques. C'est λS est le volume total, c'est λV et le nombre de mol le total de la substance A . C'est λN_A en. Par conséquent. Puisque l'énergie interne est une grandeur extensive, l'énergie interne du système U , qui est fonction de λS , λV et de l'ensemble des λN_A va être égale à λ fois. L'énergie interne d'un sous système U qui est fonction de S, V et de l'ensemble des N_A . Cette relation, on peut maintenant la dérivée par rapport à λ . On obtient la dérivées partielles de U par rapport à λS pour la dérivée de S par rapport à λ plus la dérivée partielle de U par rapport à λV pour la dérivée de V par rapport à λ plus la somme de R de la dérivée partielle de U par rapport à λN_A à la fois la dérivée de λN_A par rapport à λ qui est égale à U .

Summary



3m 05s

Relation d'Euler

- Extensivité de l'énergie interne (λ sous-systèmes identiques) :

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$$

- Dérivée par rapport à λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} \frac{d(\lambda N_A)}{d\lambda} = U$$

- Variables d'état $S, V, \{N_A\}$ indépendantes de λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} N_A = U$$

- Relation d'Euler ($\lambda = 1$) :

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} N_A \quad \Rightarrow \quad U = TS - pV + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

Thermodynamique

Notes

Les variables d'état de chaque sous système S, V et l'ensemble des N sont indépendantes du nombre de sous systèmes λ . Par conséquent, la dérivée de λS par rapport à λ est S , la dérivée de λV par rapport à λ est V et la dérivée de λN_A par rapport à λ est N_A et donc cette équation ci. Se réduit à la dérivée partielle de U par rapport à S . Plus la dérivée partielle de U par rapport à la fois V , plus la somme de un à R de la dérivée partielle de U par rapport à λN_A à la fois N_A est égale à U . Cette relation est indépendante de la valeur explicite de la MDA. On peut prendre une valeur particulière pour la MDA λ , ce qui signifie que le système est constitué d'un seul sous système. Dans ce cas particulier, cette relation se réduit à U est égale à la dérivée partielle de U par rapport à S . Plus la dérivée partielle de U par rapport à V est plus la somme de un à R de la dérivée partielle de U par rapport à N_A est égale à U . La dérivées partielles de U par rapport à S . C'est la température T . La dérivée partielle de U par rapport à V . C'est moins la pression. Et la dérivée partielle de U par rapport à N_A , c'est le potentiel chimique μ_A de la substance A .

Summary



Relation d'Euler

- Extensivité de l'énergie interne (λ sous-systèmes identiques) :

$$U(\lambda S, \lambda V, \{\lambda N_A\}) = \lambda U(S, V, \{N_A\})$$

- Dérivée par rapport à λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} \frac{d(\lambda S)}{d\lambda} + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} \frac{d(\lambda V)}{d\lambda} + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} \frac{d(\lambda N_A)}{d\lambda} = U$$

- Variables d'état $S, V, \{N_A\}$ indépendantes de λ :

$$\frac{\partial U}{\partial(\lambda S)} S + \frac{\partial U}{\partial(\lambda V)} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial(\lambda N_A)} N_A = U$$

- Relation d'Euler ($\lambda = 1$) :

$$U = \frac{\partial U}{\partial S} S + \frac{\partial U}{\partial V} V + \sum_{A=1}^r \frac{\partial U}{\partial N_A} N_A \quad \Rightarrow \quad U = TS - pV + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

Thermodynamique

Notes

Par conséquent, cette relation prend la forme suivante. C'est u qui est égal à TS -1 pv, plus la somme de a ? Un a ? R de mua et non. Et cette relation c'est la relation de l'aire.

Summary



Relation de Gibbs-Duhem

- Relation d'Euler :

$$U = T S - p V + \sum_{A=1}^r \mu_A N_A$$

- Variation infinitésimale de la relation d'Euler :

$$dU = T dS + S dT - p dV - V dp + \sum_{A=1}^r (\mu_A dN_A + N_A d\mu_A)$$

- Relation de Gibbs :

$$dU = T dS - p dV + \sum_{A=1}^r \mu_A dN_A$$

- Relation de Gibbs-Duhem :

$$S dT - V dp + \sum_{A=1}^r N_A d\mu_A = 0$$

Thermodynamique

À l'aide de la relation de type et de la relation de l'air, on est maintenant en mesure de dériver la relation de type du m. La relation de la R nous affirme que U est égal à TS moins pv, plus la somme de a également r de mua un non. On doit maintenant prendre la variation infinitésimale de la relation de l'air lorsqu'on prend une variation infinitésimale. On fait varier chaque terme. Il faut différencier ceci d'une différentielle ou on fait varier uniquement les variables d'état. Donc la variation infinitésimale de la relation de l'air s'écrit d u qui est égale à tds plus s dt. Moins pdv dp plus la somme de a égal à r de murder in a plus un a des murs. C'est maintenant qu'on va tenir compte explicitement de la relation de CUPS. Qui nous dit que d u est égal à TDS ? Moins PDV ? Plus la somme de. Un air de musarder in. Et on va soustraire. L'expression de la variation infinitésimale de la relation de R. La relation de couple. Et au final, ce qu'on obtient, c'est la relation de couple du même qui est la suivante. S dt moins v dp plus la somme de a également la r de n.a diminuera égale zéro. Cette relation de Guy Duhaime lie les différentiels des grandeurs intensives qui sont conjuguées aux variables d'état extensives du système.

Notes

Summary

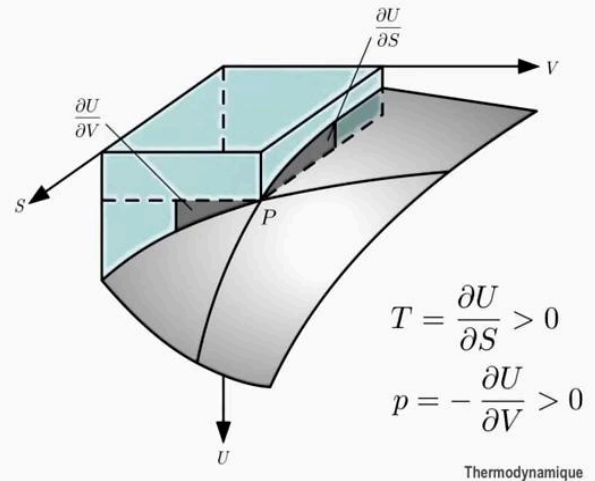


7m 01s

Espace des états, équation d'état



- Espace des états : $\{S, U, V\}$
- Equation d'état : $U(S, V)$ (surface grise)



Pour terminer. On va introduire une notion importante en thermodynamique, il s'agit de l'espace des états. L'Espace des États est un espace abstrait dont le nombre de dimensions est égal au nombre de variables d'états plus une. Prenons un exemple. Prenons un système dont l'état est décrit par l'entropie S et le volume V . On a donc deux variables d'état, ce qui signifie que l'espace des états est un espace à trois dimensions. Les trois axes de cet espace abstrait sont l'entropie S , l'énergie interne U et le volume V . L'Énergie interne U est liée à l'entropie S et au volume V . Par l'équation de l'air. Cette équation de l'air est ce qu'on appelle en thermodynamique une équation d'état. On a un espace des états à trois dimensions dont les trois axes sont l'entropie S , l'énergie interne U et le volume V . Et donc cette équation d'état. Cette équation d'Euler qui donne une expression explicite de u en fonction de s et de V . Est une condition mathématique qui va définir dans l'espace des États une surface à deux dimensions. Cette surface, c'est la surface grise qui se trouve ici. On peut maintenant représenter graphiquement la température et la pression.

Notes

Summary

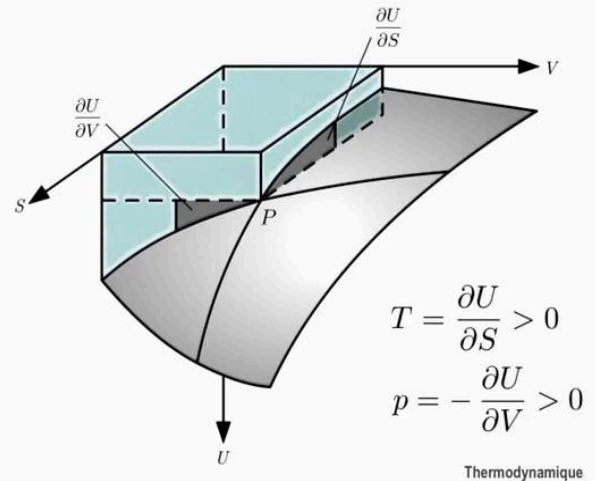


8m 51s

Espace des états, équation d'état



- Espace des états : $\{S, U, V\}$
- Equation d'état : $U(S, V)$ (surface grise)



Pour ceci, on va considérer un point particulier qui se trouve sur cet espace des États. C'est un état particulier. C'est le point P. Et puis on va prendre un plan vertical qui est parallèle aux plans S et U et qui passe par le point P. C'est le plan vertical qui se trouve ici. L'intersection entre ce plan vertical et la surface des états en gris définit une courbe en noir. Cette courbe. C'est l'énergie interne en fonction de l'entropie S. Avec Constant. La dérivée de cette courbe. Sa dérivée partielle de U par rapport à S, c'est la température. Lorsque S augmente, U qui a dirigée vers le bas augmente. La température est définie positive. C'est exactement ce que montre ce dessin. On peut maintenant représenter graphiquement la pression. La pression est égale à moins la dérivée partielle de l'énergie interne de U par rapport au volume V. On prend un plan vertical qui est parallèle au plan U V et qui passe par le point P. C'est ce plan bleu. Ici, l'intersection entre ce plan et la surface des états en gris définit une courbe en noir qui passe par le point P. Cette courbe. Cette UE en fonction de V à S constant. La dérivée de cette courbe. C'est la dérivée partielle de U par rapport à V.

Notes

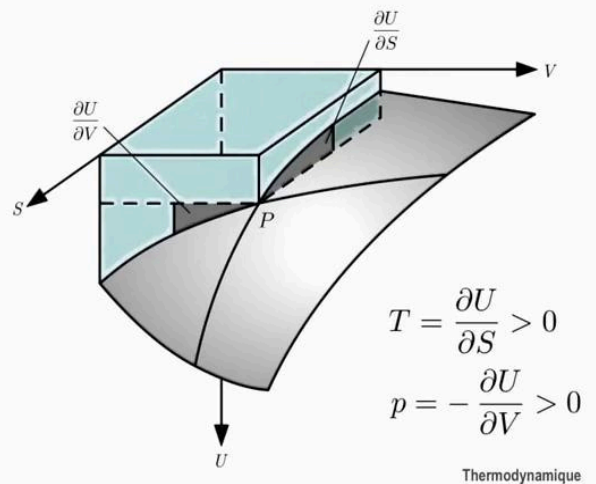
Summary



10m 32s



- Espace des états : $\{S, U, V\}$
- Equation d'état : $U(S, V)$ (surface grise)



Lorsque V augmente, U diminue. Par conséquent, cette dérivée est négative, ce qui signifie que l'opposé de cette dérivées partielles de U par rapport à V est égale à la pression. La pression est définie positive.

Notes

Summary

