ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

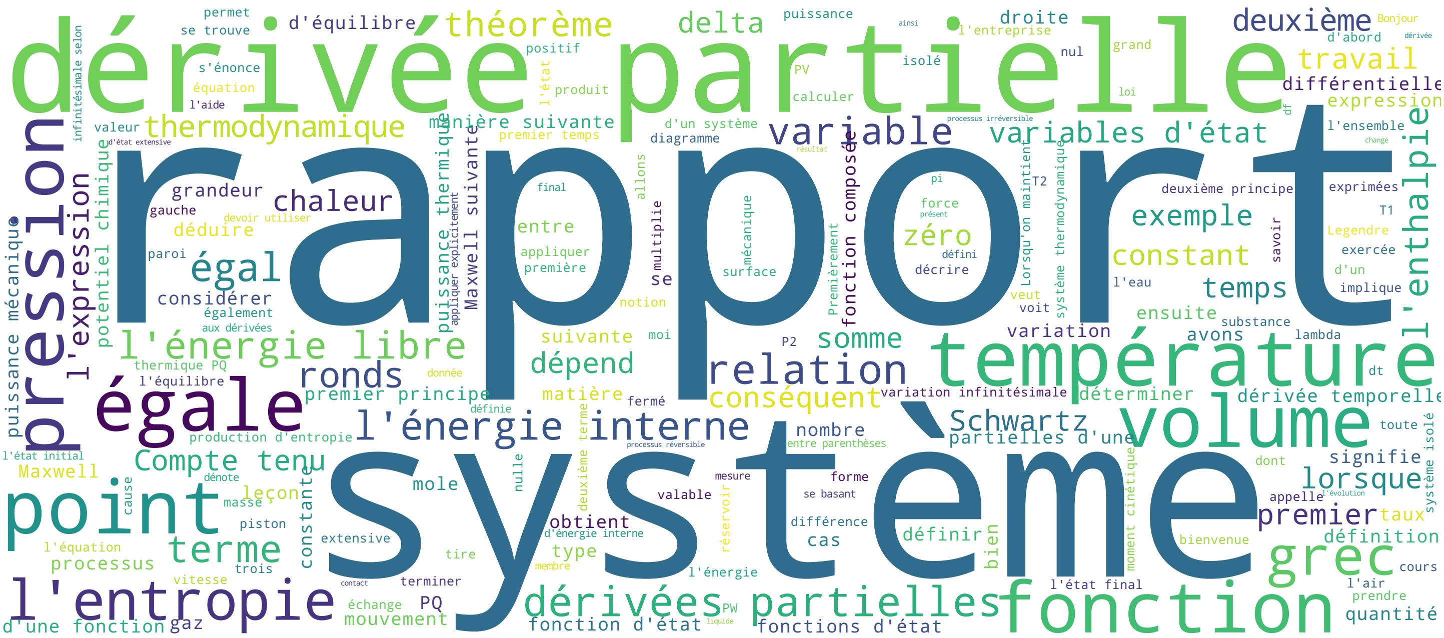
RESCIF
Réseau d'excellence des sciences de l'ingénieur de la Francophonie

Thermodynamique

Relations de Maxwell

Dr. Sylvain Bréchet

Hermann Ludwig Ferdinand von Helmoltz, 1821 - 1894



Search MOOC

Video

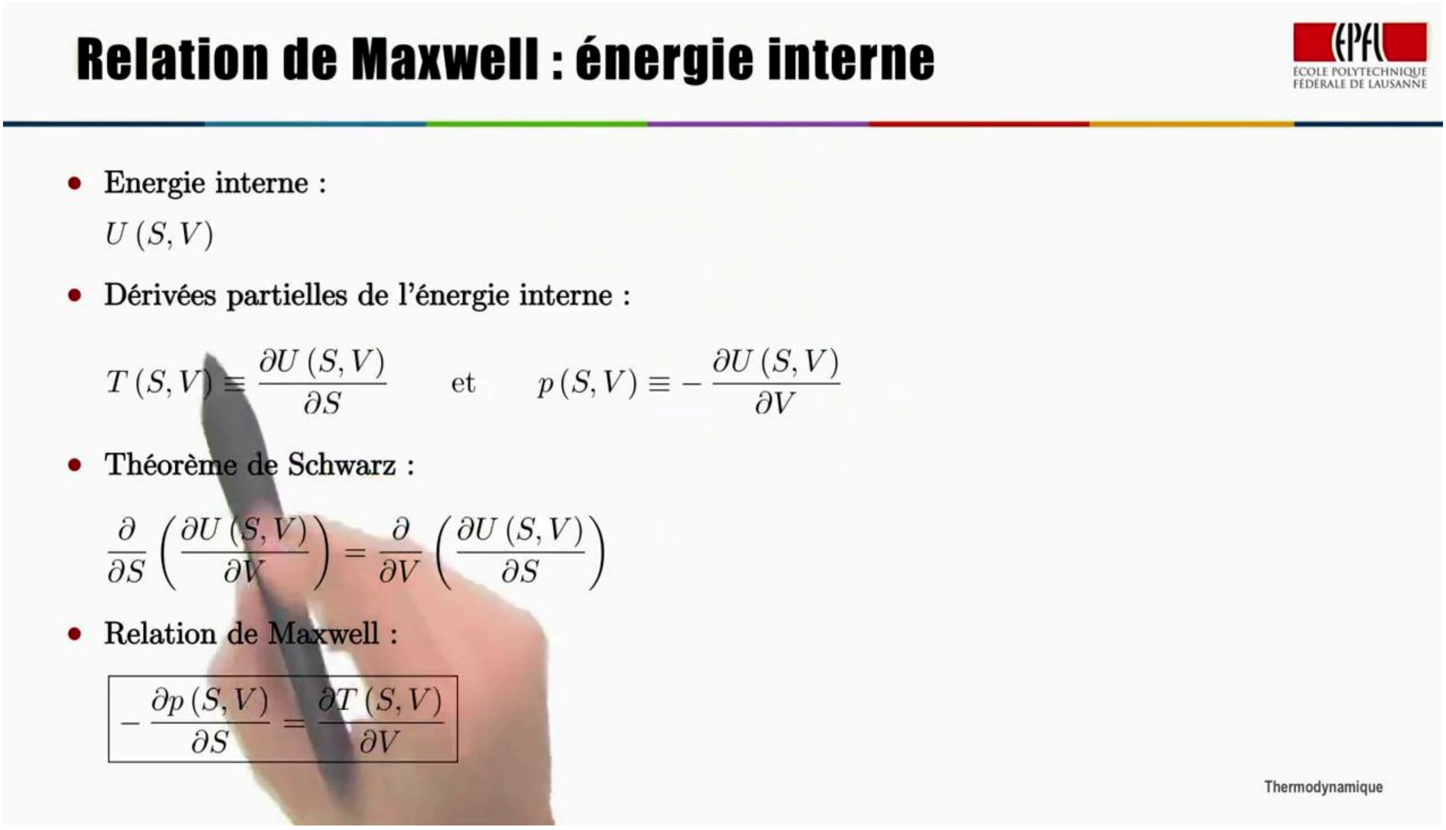
EPFL

Bonjour et bienvenue à ce mode de thermodynamique. Cette leçon est consacrée aux relations de Maxwell. Dans un premier temps, on va énoncer le théorème de Schwartz. Et ensuite on va l'utiliser pour déduire la structure des relations de Maxwell. On va ensuite obtenir différents types de relations de Maxwell en se basant premièrement sur l'énergie interne. Deuxièmement sur l'énergie libre. Troisièmement, sur l'enthalpie et quatrièmement sur l'énergie libre de gypse. Et pour terminer, on va définir les dérivées partielles d'une fonction composée.

Notes

Summary

0m 05s

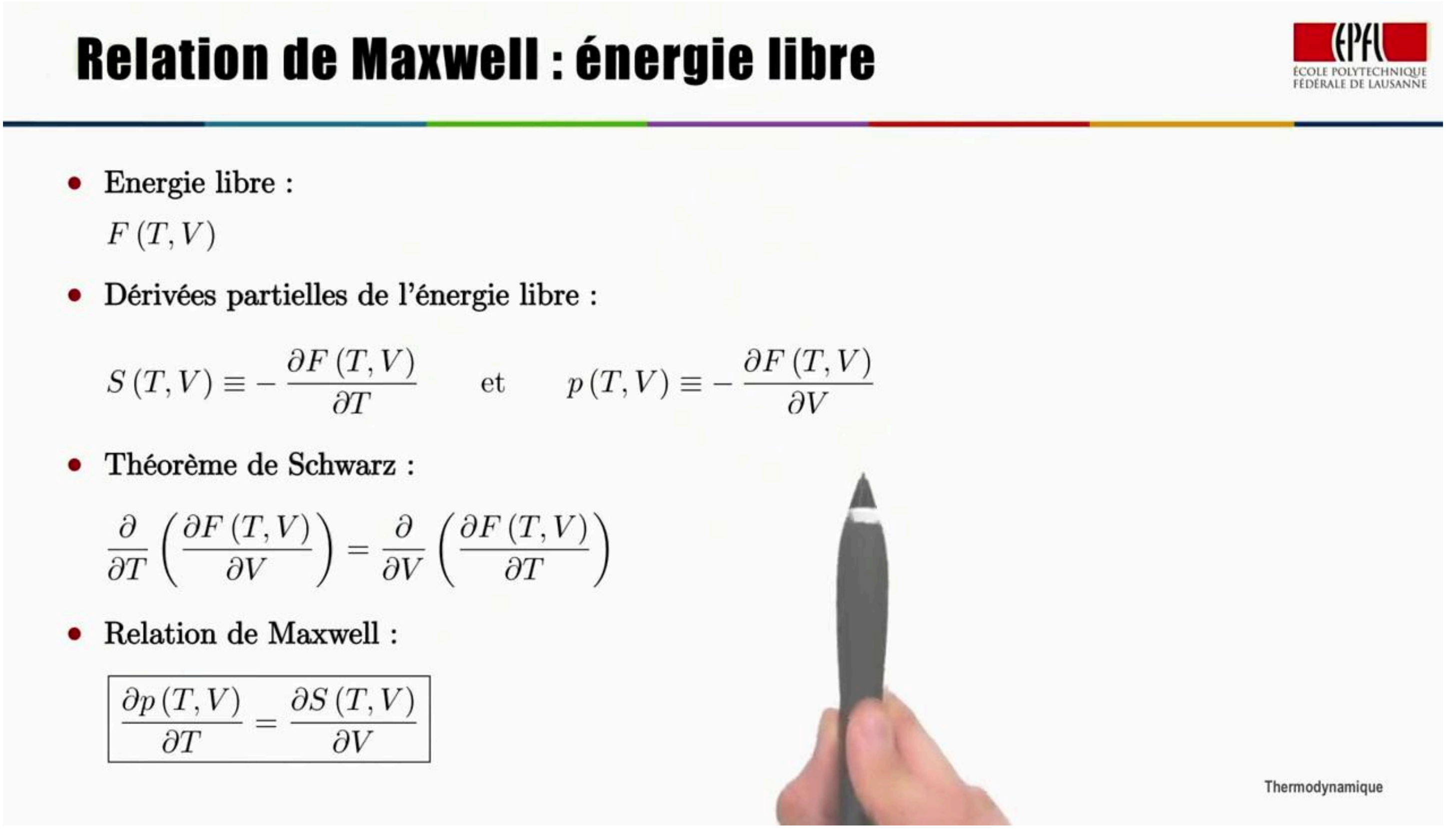


Le théorème de Charles est un théorème pour des fonctions à plusieurs variables. On va ici considérer une fonction de deux variables. C'est la fonction f qui dépend des variables x et y. On va définir les fonctions G qui dépend de x et y grec qui est la dérivée partielle de f par rapport à x et la fonction h qui dépend de x et y grec qui est la dérivée partielle de f par rapport à i grec. Le théorème de Schwartz dit essentiellement que l'ordre des dérivées partielles d'une fonction ne change pas le résultat. En d'autres termes, la dérivée partielle par rapport à x de la dérivée partielle de f par rapport à i grec est égale à la dérivée partielle par rapport à i grec de la dérivée partielle de f par rapport à x. Compte tenu des définitions des fonctions G de X à y grecs et h de X à y grecs, on en tire la relation de Maxwell suivante. La dérivée partielle de h de x et y par rapport à x est égale à la dérivée partielle de g de x à y grecs par rapport à i grec. On va maintenant déterminer les relations de Maxwell. En se basant sur les différents potentiels thermodynamiques. Dans un premier temps, on va considérer l'énergie interne. l'Énergie interne U est fonction de l'entropie S et du volume V.

Notes

Summary

0m 41s

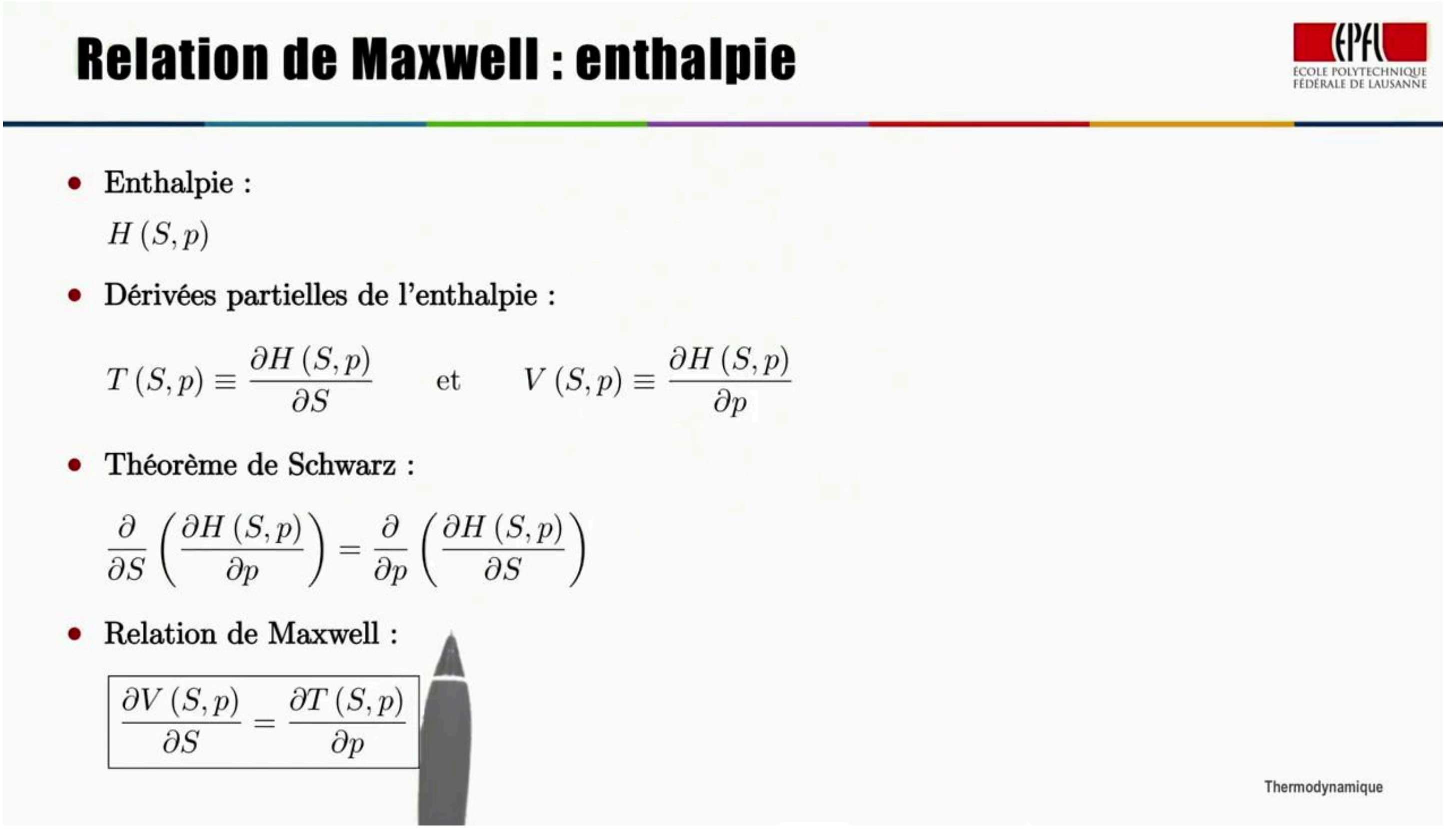


La température T et la pression P sont des fonctions d'État. Elles sont liées aux dérivées partielles de l'énergie interne. T est égale à la dérivée partielle de u par rapport à s et p est égale à moins la dérivée partielle de u par rapport à V. On peut maintenant appliquer explicitement le théorème de Schwartz à l'énergie interne. Il prend la forme suivante. La dérivée partielle par rapport à s de la dérivée partielle de u par rapport à V est égale à la dérivée partielle par rapport à V de la dérivée partielle de u par rapport à f. Compte tenu de l'expression de la température et de la pression, on obtient la relation de Maxwell suivante. Moins la dérivée partielle de la pression P par rapport à l'entropie S est égale à la dérivée partielle de la température T par rapport au volume V. On peut maintenant déduire la relation de Maxwell pour l'énergie libre. l'Énergie libre F est fonction de la température T et du volume V. L'entropie S et la pression P. C'est des fonctions d'état qui s'expriment en termes des dérivées partielles de l'énergie libre S est égale à moins. La dérivée partielle de f par rapport à t et p est égale à moins la dérivée partielle de f par rapport à v.

Notes

Summary

2m 19s



On peut maintenant appliquer explicitement le théorème de Schwartz à l'énergie libre. Il s'énonce de la manière suivante. La dérivée partielle par rapport à t de la dérivée partielle de f par rapport à V est égale à la dérivée partielle par rapport à V de la dérivée partielle de f par rapport à t. Compte tenu des expressions pour l'entropie et la pression. On tire du théorème de Schwartz la relation de Maxwell suivante. La dérivée partielle de la pression P par rapport à la température T est égale à la dérivée partielle de l'entropie S par rapport au volume V. On peut faire le même exercice pour l'enthalpie H et en déduire la relation de Maxwell correspondante. L'enthalpie H est fonction de l'entropie S et de la pression P. La température et le volume sont des fonctions d'état qui sont exprimées en termes de dérivées partielles de l'enthalpie. T. C'est la dérivée partielle de l'enthalpie H par rapport à l'entropie as et V. C'est la dérivée partielle de l'enthalpie H par rapport à la pression p. On peut appliquer le théorème de Schwartz à l'enthalpie H. S'énonce de la manière suivante. La dérivée partielle par rapport à l'entropie S de la dérivées partielles de l'enthalpie H par rapport à la pression p est égale à la dérivée partielle par rapport à la pression p.

Notes

Summary

3m 46s

Relation de Maxwell : énergie libre de Gibbs

- Energie libre de Gibbs :
  $G(T,p)$
- Dérivées partielles de l'énergie libre de Gibbs :

$$S(T,p) \equiv -\frac{\partial G(T,p)}{\partial T} \qquad \text{et} \qquad V(T,p) \equiv \frac{\partial G(T,p)}{\partial p}$$

- Théorème de Schwarz :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial G(T,p)}{\partial p}\right) = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\partial G(T,p)}{\partial T}\right)$$

- Relation de Maxwell :

$$\boxed{\frac{\partial V(T,p)}{\partial T} = -\frac{\partial S(T,p)}{\partial p}}$$

Thermodynamique

De la dérivée partielle de l'enthalpie H par rapport à l'entreprise. Ceci, compte tenu de l'expression de la température et du volume, nous donne la relation de Maxwell suivante. La dérivée partielle du volume V par rapport à l'entropie S est égale à la dérivée partielle de la température T par rapport à la pression P. On peut aussi déduire une relation de Maxwell de l'énergie libre de l'IPS. l'Énergie libre de G est une fonction de la température T et de la pression P. L'entropie S et le volume V sont des fonctions d'états qui sont exprimées comme dérivées partielles de l'énergie libre de Kip S est égale à moins. La dérivée partielle de g par rapport à t et v est égale à la dérivée partielle de g par rapport à p. On peut maintenant appliquer le théorème de Schwartz à l'énergie libre de type s'énonce de la manière suivante. La dérivée partielle par rapport à t de la dérivée partielle de g par rapport à p est égale à la dérivée partielle par rapport à p de la dérivée partielle de g par rapport à t. Compte tenu de l'expression de l'entreprise. Et du volume V. On tire du théorème de Schwartz la relation de Maxwell suivante. La dérivée partielle du volume V par rapport à la température T est égale à moins la dérivée partielle de l'entropie S par rapport à la pression P.

Notes

Summary

5m 22s

Dérivées partielles d'une fonction composée

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

- **Fonction composée :**

$$f\left(x\left(y,z\right),y\right)$$

- **Différentielle d'une fonction composée :**

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

- **Dérivées partielles :**

$$\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{z}\equiv\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial x\left(y,z\right)}\,\frac{\partial x\left(y,z\right)}{\partial y}+\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial y}$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_{y}\equiv\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial x\left(y,z\right)}\,\frac{\partial x\left(y,z\right)}{\partial z}$$

Thermodynamique

Pour terminer, on va déterminer les dérivées partielles d'une fonction composée. On a une fonction f qui dépend des variables x et y grecs. Et la variable X est elle même une fonction d'état qui dépend des variables y et z. On aimerait obtenir des expressions pour les dérivées partielles de f par rapport à i. Lorsqu'on maintient z constant et par rapport à z lorsqu'on maintient i constant. On va commencer par calculer la différentiel de cette fonction composée. C'est df de x qui est fonction de x z et qui est aussi fonction de i grec. Cette différentielle, on va l'exprimer en termes de variation infinitésimale selon i grec et la variation infinitésimale selon z. Premièrement. On a la dérivées partielles de f par rapport à X et puis ensuite on doit encore prendre une dérivées partielles qui est aux dérivées partielles de x par rapport à y grecs et indépendamment. On a la dérivée partielle de f par rapport à i grec. Tout ceci fois des Grecs. Puis le deuxième terme, c'est la dérivée partielle de f par rapport à x pour la dérivée partielle de x par rapport à z. Toutefois, dz. On peut maintenant tirer des expressions explicites pour les dérivées partielles.

Notes

Summary

7m 13s

Dérivées partielles d'une fonction composée

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

- **Fonction composée :**

$$f\left(x\left(y,z\right),y\right)$$

- **Différentielle d'une fonction composée :**

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

- **Dérivées partielles :**

$$\left.\frac{\partial f}{\partial y}\right|_{z}\equiv\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial x\left(y,z\right)}\,\frac{\partial x\left(y,z\right)}{\partial y}+\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial y}$$

$$\left.\frac{\partial f}{\partial z}\right|_{y}\equiv\frac{\partial f\left(x\left(y,z\right),y\right)}{\partial x\left(y,z\right)}\,\frac{\partial x\left(y,z\right)}{\partial z}$$

Thermodynamique

La dérivée partielle de f par rapport à i lorsque z est constant est donnée par les deux termes qui se trouvent entre parenthèses ici. C'est d'aéronefs. Sur des ronds X fois des ronds X sur des ronds i crac plus des ronds f sur des ronds i grecs. Et puis la deuxième dérivées partielles, sa dérivée partielle de f par rapport à z lorsque y est maintenu constant. C'est la dérivée partielle de f par rapport à x, c'est à dire des ronds f sur des ronds x fois, des ronds X sur des ronds. C'est. L'expression de ces dérivées partielles d'une fonction composée sont extrêmement utiles lorsqu'on s'intéresse par exemple à un potentiel thermodynamique et qu'on veut le faire dépendre de variables qui ne sont pas ces variables d'état naturel. Prenons un exemple. Par exemple l'énergie interne qui dépendrait de l'entropie et du volume. On aimerait maintenant décrire en termes de la température et du volume. Dans ce cas là, l'entropie S est une fonction de la température du volume. Et donc, si on veut obtenir la dérivée partielle de U par rapport à T. Lorsque V est constant, on va devoir utiliser une de ses dérivées partielles. Et si on veut calculer la dérivée partielle de u par rapport à b, lorsque t est constant, on va devoir utiliser d'autres dérivées partielles. Je vous remercie beaucoup pour votre attention et vous dit au revoir.

Notes

Summary

8m 52s