

- Premier principe de la thermodynamique.
  - Chaleur élémentaire, suite
  - Complément mathématique, forme différentielle.
  - Tests, chaleur, travail.



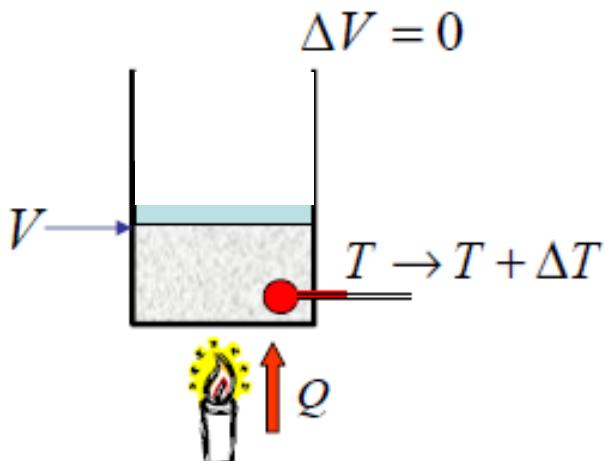
*Every mathematician knows it is impossible to understand an elementary course in thermodynamics.*  
V.I. Arnold, *Proceedings of the Gibbs Symposium*, (American Mathematical Society, 1990), p. 163.

- 1 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 2 *Compléments mathématiques sur les différentielles d'une fonction de plusieurs variables : une approche pragmatique de physicien*
- 3 *Chaleur et travail sont elles des quantités conservatives (indépendante de la transformation) ?*

- Cours précédents : L'expérience quotidienne montre que si on délivre ou bien on extrait de la chaleur à un corps, sa température change (sauf cas particulier des transitions de phase).  $Q_{i \rightarrow f} = C \times (T_f - T_i)$
- Nous avons remarqué que, par exemple pour un gaz, il faut être un peu plus précis.

## Chaleur spécifique à volume constant

- Soit une certaine quantité de gaz dans un volume  $V$  à la pression  $p$ .
- La température s'élève de  $\Delta T$  sans que le volume change.
  - Note :  $\Rightarrow$  il n'y a pas de travail mécanique mis en jeu  
 $V = \text{cst}$ ,  $\delta W = - p_{\text{ext}} dV = 0$
- Quelle est la quantité de chaleur  $Q$  échangée?
  - L'expérience montre que :  $Q \propto \Delta T$  et  $Q \propto m, n$
  - Le coefficient de proportionnalité s'écrit :



$$Q = C_V \Delta T$$

$$Q = n C_{Vm} \Delta T \quad (\text{n: nombre de moles})$$

$$Q = m c_V \Delta T \quad (\text{m: masse})$$



unités

$C_V$ : capacité calorifique à volume constant (J/K)

$C_{Vm}$ : capacité calorifique molaire à volume constant (J/K/mol)

$c_V$ : capacité calorifique massique à volume constant (J/K/kg)

## Chaleur spécifique à volume constant

Quelques valeurs de  $c_V$  et  $C_{Vm}$

	$c_V$ (kJ/kg.K)	$c_P$ (kJ/kg.K)	$C_{Vm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm} - C_{Vm}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
$N_2$	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
$O_2$	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
$CO_2$	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32
Plomb		0,128		26,5		
Cuivre		0,39		24,5		

## Chaleur spécifique à volume constant

- **Postulat** (Boltzmann) : *Equipartition de l'énergie* : A l'équilibre thermodynamique chaque "degré de liberté" du système possède la même quantité d'énergie et vaut  $\frac{1}{2} k_B T$  par "degré de liberté" (avec une *nouvelle* constante fondamentale introduite par Boltzmann  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K)

- Pour  $E_{cin}$ , il y a 3 directions de translation possibles, nous avons:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{1}{2} m \langle v^2 \rangle = \frac{3}{2} k_B T \quad PV = \frac{1}{3} N m \langle v^2 \rangle = \frac{2}{3} N \langle E_{cin} \rangle$$

- Note : nous reviendrons un peu plus tard cette notion de "degré de liberté" qui ne vaut pas nécessairement 3.

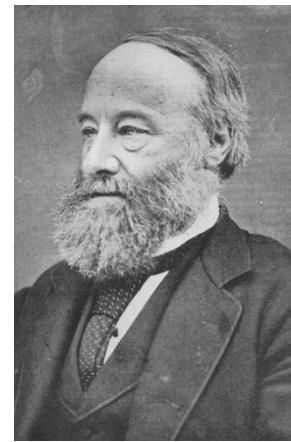


**Gaz parfait, nouvelle quantité, fonction d'état : Energie interne**

- C'est l'*énergie cinétique microscopique* (dans le référentiel du centre de masse)
- Première définition pour un gaz parfait mono-atomique (notre modèle) :

$$U = \sum_{\text{particules}} E_{\text{molécules}} \quad E_{\text{molécules}} = \frac{3}{2} k_B T$$

$$U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} n R T$$



James Prescott Joule  
1818 - 1889

**Première loi de Joule** : Pour un gaz *parfait* l'énergie interne est *uniquement* fonction de la température

$$U_{\text{GP mono-atomique}} = \frac{3}{2} n R T$$

Indépendant de la pression P et du volume V.

## Chaleur spécifique à volume constant

A volume constant :  $\delta Q_v = C_v dT$

Il n'y a pas de travail macroscopique mécanique échangé ( $V = \text{Cst}$ ), les seuls échanges d'énergie sont de nature microscopique. Cette forme d'énergie est comptabilisée dans ce que nous avons appelé pour un gaz parfait l'**énergie interne, U**.

- Avec U l'énergie interne du système.
- Pour un gaz parfait, elle correspond à l'énergie cinétique totale de toutes les particules.
- On généralisera la notion d'énergie interne avec l'introduction du premier principe.

On appelle **chaleur spécifique à volume constant** la quantité :

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

## Chaleur spécifique à volume constant

### Gaz parfait. Energie interne:

- Note : nous reviendrons un peu plus tard cette notion de "degré de liberté" qui ne vaut pas nécessairement 3.



Plus précisément :  $f$  est le *nombre de manières indépendantes dont l'énergie peut être stockée dans le système*.

Techniquement :  $f$  est le *nombre de variables quadratiques indépendantes dont dépend l'énergie*.

## Chaleur spécifique à volume constant

Gaz parfait. Energie interne:

f est le nombre de **variables quadratiques indépendantes** dont dépend l'énergie.

Exemples :

Une particule libre à une dimension       $E = \frac{1}{2}mv_x^2$       f=1

---

Une particule libre à trois dimensions       $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}mv_y^2 + \frac{1}{2}mv_z^2$       f=3

---

Une particule liée à un ressort à une dimension       $E = \frac{1}{2}mv_x^2 + \frac{1}{2}kx^2$       f=2

## Chaleur spécifique à volume constant

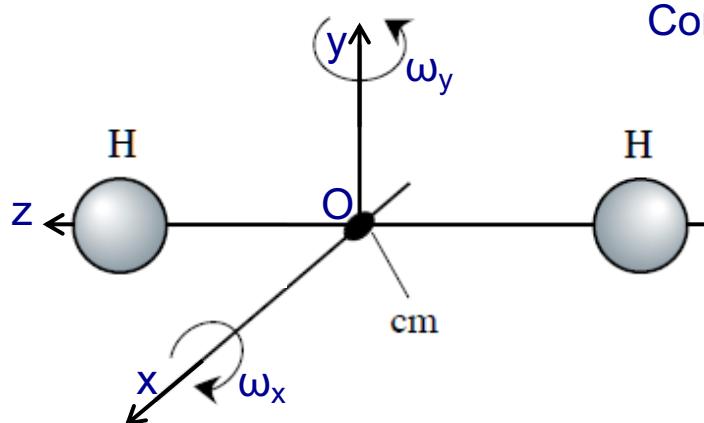
- Cas d'un parfait gaz monoatomique ( $f=3$ )

$$C_{vm} = \frac{3}{2}R$$

$$C_{Vm} = 12,5 \text{ J/K.mol}$$

	$c_V$ (kJ/kg.K)	$c_P$ (kJ/kg.K)	$C_{Vm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm} - C_{Vm}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
$N_2$	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
$O_2$	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
$CO_2$	0,64	0,83	20,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	26,95	34,32	8,4	1,32
Plomb		0,128		26,5		
Cuivre		0,39		24,5		

- Cas d'un gaz parfait diatomique avec une liaison rigide



Combien de variables indépendantes pour l'énergie ?

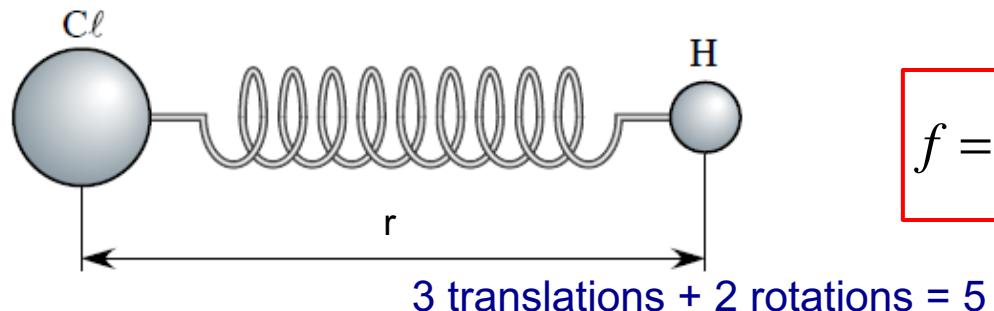
- translation : 3
- rotation ( $\frac{1}{2}I_{Ox}\omega_x^2 + \frac{1}{2}I_{Oy}\omega_y^2$ ) : 2
- (on néglige le moment d'inertie suivant la liaison)

$$C_{vm} = \frac{5}{2}R$$

$$C_{Vm} = 20,8 \text{ J/K/mol}$$

## Chaleur spécifique à volume constant

- Cas d'un gaz parfait diatomique avec une liaison élastique



$$f = 7 \quad C_{vm} = \frac{7}{2} R$$

$$C_{Vm} = 29,2 \text{ J/K.mol}$$

+ modes de vibrations suivant la liaison (deux termes):

a) Energie cinétique liée au déplacement des atomes

$$E_{\text{cin, vib}} = \frac{1}{2}\mu(\dot{r})^2 = \frac{1}{2} k_B T \text{ avec } \mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$$

b) Energie potentielle due à la variation de la distance des atomes par rapport à la position d'équilibre

$$E_{\text{pot}} = \frac{1}{2} kr^2 = \frac{1}{2} k_B T$$

## Chaleur spécifique à volume constant

### Suite cours théorie cinétique : Gaz parfait : Energie interne :

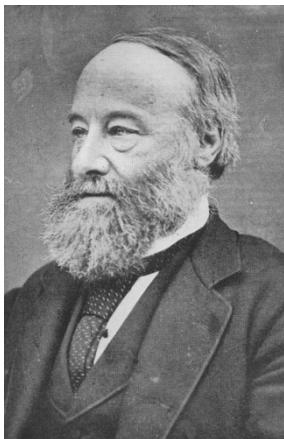
- C'est la somme des énergies *microscopiques* (dans le référentiel du centre de masse)
- Pour un gaz avec f "degrés de liberté":

Boltzmann :

$$U = \sum_{\text{particules}} E_{\text{molécules}} \quad E_{\text{molécules}} = \frac{f}{2} k_B T$$

$$U = \frac{f}{2} N k_B T$$

$$U = \frac{f}{2} n R T$$



James Prescott Joule  
1818 - 1889

**Première loi de Joule** : Pour un gaz *parfait* l'énergie interne est *uniquement* fonction de la température

$$U_{\text{GP}} = \frac{f}{2} n R T$$

Note : on appelle parfois un gaz parfait avec  $f > 3$  un gaz de Laplace ou bien un gaz idéal.

## Chaleur spécifique à volume constant

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

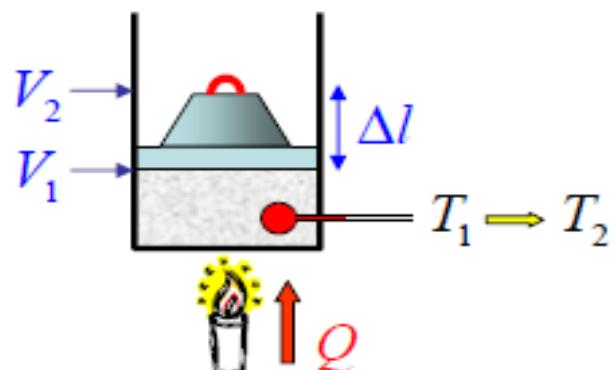
U l'énergie interne du système

- De manière générale, si les molécules du *gaz parfait* ne sont pas ponctuelles et possèdent des "degrés de libertés" internes supplémentaires :

$$\begin{aligned} U_{\text{gaz parfait}} &= \frac{f}{2} N k_B T \\ C_v &= \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = \frac{f}{2} N k_B = \frac{f}{2} n R \\ C_{vm} &= \frac{1}{n} C_v = \frac{f}{2} R \end{aligned}$$

## Chaleur spécifique à pression constante

- Considérons maintenant un cas où le *volume est variable et la pression constante*.
- La température s'élève de  $\Delta T$  sans que la pression ne change.
  - Note :  $\Rightarrow$  il y a maintenant un travail mécanique mis en jeu :  $\delta W = - p_{\text{ext}} dV$
- Quelle est la quantité de chaleur  $Q$  échangée ?
  - L'expérience montre que :  $Q \propto \Delta T$  et  $Q \propto m, n$
  - Le coefficient de proportionnalité s'écrit :



$$Q = C_p \Delta T$$

$$Q = n C_{pm} \Delta T$$

$$Q = m c_p \Delta T$$

(n: nombre de moles)

(m: masse)



unités

$C_p$ : capacité calorifique à pression constante (J/K)

$C_{pm}$ : capacité calorifique molaire à pression constante (J/K/mol)

$c_p$ : capacité calorifique massique à pression constante (J/K/kg)

## Chaleur spécifique à pression constante

- Une partie de l'énergie apportée a été utilisée pour faire bouger le piston, le coût est un travail mécanique  $\delta W = - p_{\text{ext}} dV$
- Le reste ( $dU - \delta W = dU + p_{\text{ext}} dV = C_p dT$ ) engendre un changement de température  $dT$
- Si on travaille à *pression constante*,  $dp_{\text{ext}} = 0$ , il est utile d'introduire une

*Nouvelle fonction d'état nommée enthalpie :*

$$H = U + pV$$

- Motivation : à pression constante,  $dp = 0$  et
- $C_p dT = dU + pdV = dU + pdV + Vdp = d(U + pV) = dH$

## Chaleur spécifique à pression constante

La chaleur spécifique à *pression constante* est définie comme

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$C_p$ : capacité calorifique à pression constante

$$C_{pm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$C_{pm}$ : capacité calorifique molaire à pression constante

A pression constante :

$$\delta Q_p = C_p dT$$

## Chaleur spécifique à pression constante

Exemple :

- Eau:  $C_{pm} = 18 \text{ cal/K/mole}$
- He: 5 cal/K/mole
- Ether éthylique ( $C_2H_5)_2O$ : 32 cal/K/mole

Historiquement, la calorie fut définie comme la chaleur nécessaire pour éléver de 1 degré 1 gramme d'eau à *pression constante* (de 14,5 ° C à 15,5 ° C à la **pression atmosphérique standard**).

Quelques valeurs de  $c_P$  et  $C_{Pm}$

	$c_V$ (kJ/kg.K)	$c_P$ (kJ/kg.K)	$C_{V_m}$ (J/mol.K)	$C_{P_m}$ (J/mol.K)	$C_{P_m} - C_{V_m}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
$N_2$	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
$O_2$	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
$CO_2$	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32
Pb		0,128		26,5		
Cu		0,39		24,5		

## Chaleur spécifique à pression constante

Pour un gaz parfait :

$$H = U + pV = \frac{f}{2}nRT + nRT = \frac{f+2}{2}nRT$$

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{f+2}{2}nR \quad C_{pm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \frac{f+2}{2}R$$

**Seconde loi de Joule** : Pour un gaz parfait l'enthalpie ne dépend que de la température

$$dH = C_p dT$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{f}{2}nR \quad C_{vm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{f}{2}R$$

**Rappel. Première loi de Joule** :  
Pour un gaz parfait l'énergie interne ne dépend que de la température.

$$dU = C_v dT$$

## Relation de Mayer pour les gaz parfaits

Pour un gaz parfait nous avons la relation :

### Relation de Mayer pour un gaz parfait

$$C_p - C_V = nR \quad \text{ou} \quad C_{pm} - C_{Vm} = R$$



Julius Robert von Mayer  
1814 - 1878

On définit aussi :

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_{vm}} = \frac{f+2}{f} = 1 + \frac{2}{f}$$

Exposant adiabatique ou  
coefficient de Laplace



Pierre-Simon Laplace  
1749 - 1827

## Relation de Mayer pour les gaz parfaits

$$C_{pm} - C_{Vm} = R$$

	$c_V$ (kJ/kg.K)	$c_P$ (kJ/kg.K)	$C_{Vm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm}$ (J/mol.K)	$C_{Pm} - C_{Vm}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
$He$	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
$Ne$	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
$N_2$	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
$O_2$	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
$CO_2$	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32
Pb		0,128		26,5		
Cu		0,39		24,5		

## Coefficient adiabatique pour les gaz parfaits

- Monoatomique :  $\gamma = 5/3 = 1,67$
- Diatomique rigide :  $\gamma = 7/5 = 1,4$
- Diatomique non rigide :  $\gamma = 9/7 = 1,28$

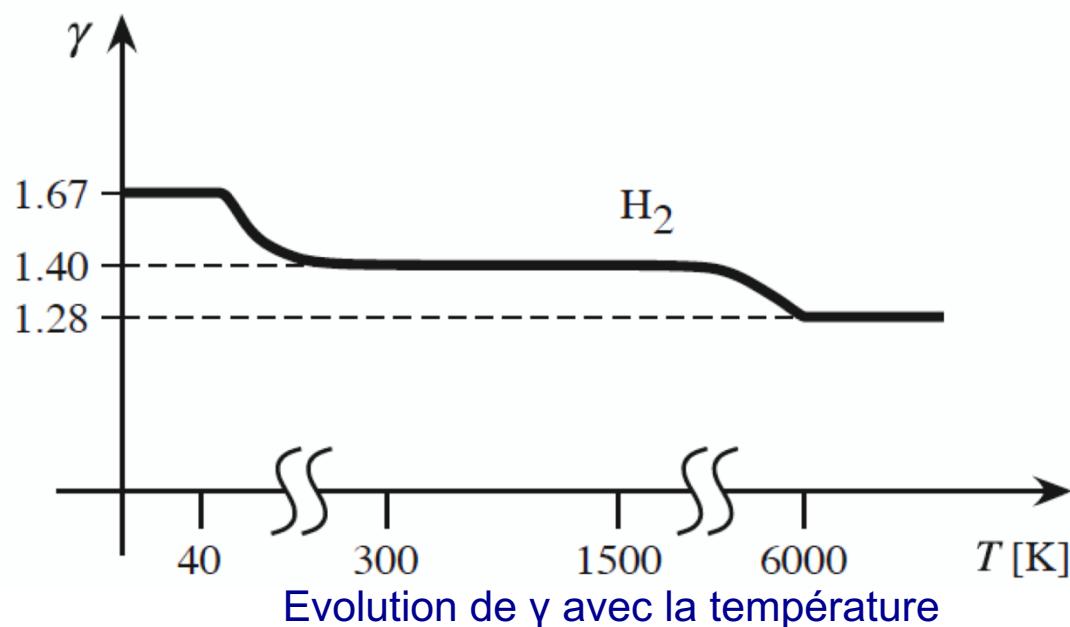
$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{f+2}{f}$$

	$c_V$ (kJ/kg.K)	$c_P$ (kJ/kg.K)	$C_{V_m}$ (J/mol.K)	$C_{P_m}$ (J/mol.K)	$C_{P_m} - C_{V_m}$ (J/mol.K)	$\gamma = C_P/C_V$
He	3,38	5,18	12,5	20,8	8,3	1,67
Ne	0,62	1,03	12,47	20,80	8,3	1,67
$N_2$	0,74	1,04	20,7	29,09	8,4	1,40
$O_2$	0,65	0,91	21,05	29,43	8,4	1,40
$CO_2$	0,64	0,83	28,46	36,96	8,5	1,30
$H_2O(100^\circ C)$	1,46	2,01	25,95	34,32	8,4	1,32
Pb		0,128		26,5		
Cu		0,39		24,5		

## Gel des degrés de liberté

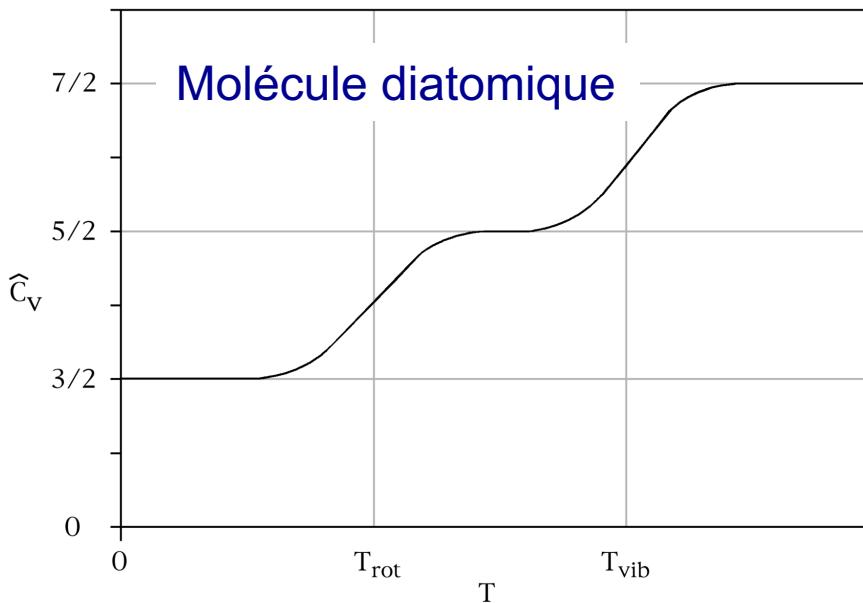
- Monoatomique :  $\gamma = 5/3 = 1,67$
- Diatomique rigide :  $\gamma = 7/5 = 1,4$
- Diatomique non rigide :  $\gamma = 9/7 = 1,28$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1 + \frac{2}{f}$$



## Gel des degrés de liberté

$$C_{vm} = \frac{1}{n} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{f}{2} R$$

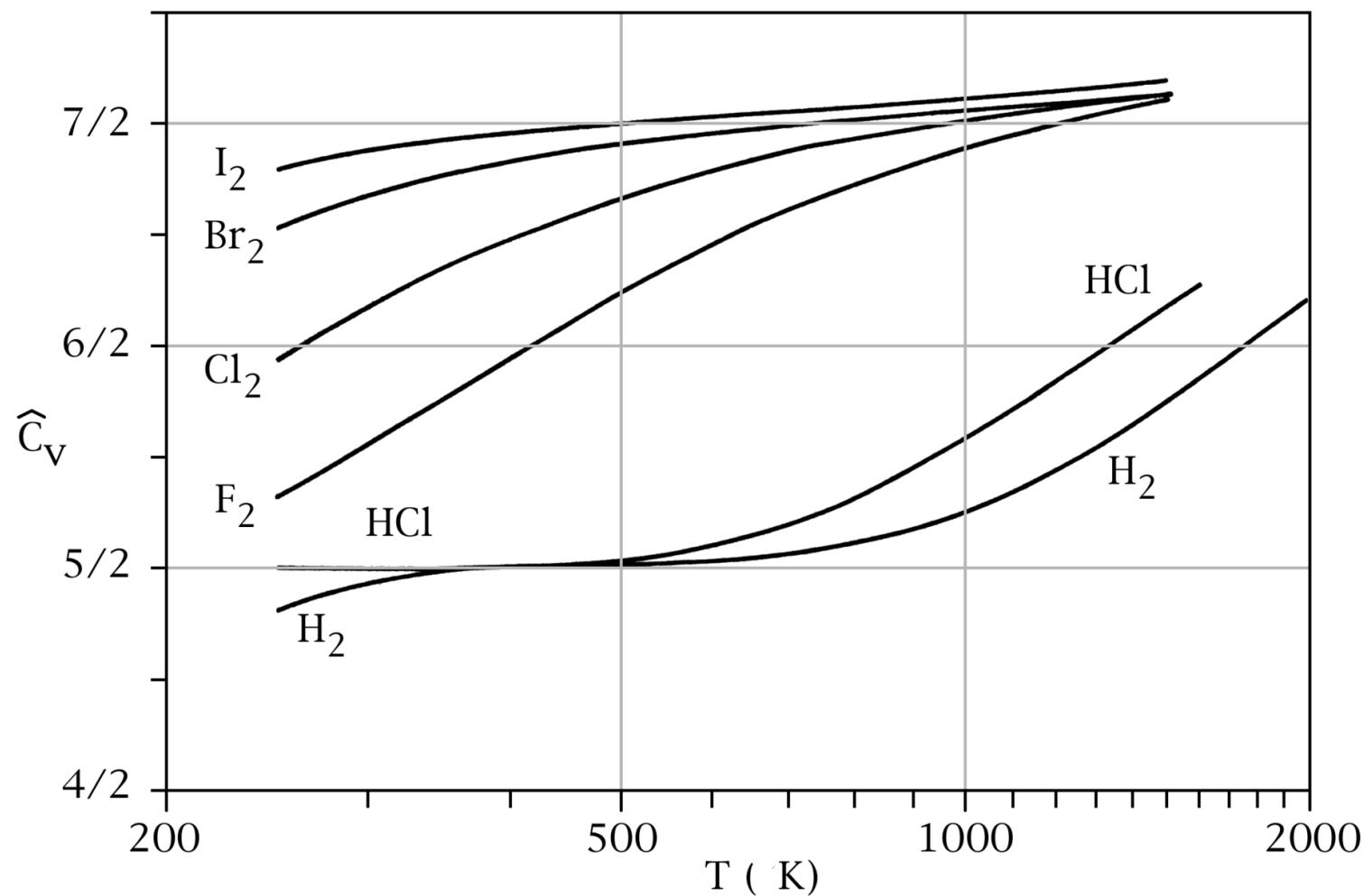


Il faut comparer l'énergie typique associée au "degré de liberté" (rotation, vibration) et  $k_B T$ . Si  $E \gg k_B T$  ce mode de stockage de l'énergie n'est pas activé (gel du degré de liberté). La justification de cet effet nécessite la mécanique quantique.

Exemples :  $k_B T @ 300 K = 1/40 eV = 25 meV$

- Rotations  $\approx 10^{-3} - 10^{-4} eV$
- Vibrations  $\approx 0.1 - 0.01 eV$
- Transitions atomiques  $\approx 1 eV$

## Gel des degrés de liberté



## **Chaleur spécifique des solides**

- 1 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 2 *Compléments mathématiques sur les différentielles d'une fonction de plusieurs variables : une approche pragmatique de physicien*
- 3 *Chaleur et travail sont elles des quantités conservatives (indépendante de la transformation) ?*

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

Pour des fonctions de plusieurs variables, par exemple ici deux variables  $f(x,y)$  :

- On sait que "  $f'(x,y)$  " n'a pas vraiment de sens et on est amené à définir des dérivées partielles :

$$\left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial x} \right)_y$$

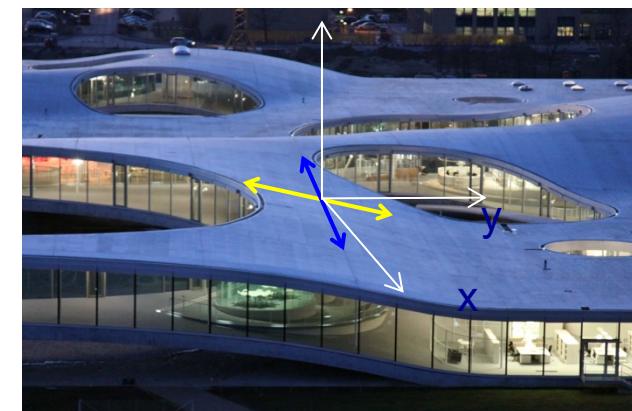
Pente de  $f(x,y)$  dans la direction  $Ox$

$$\left( \frac{\partial f(x,y)}{\partial y} \right)_x$$

Pente de  $f(x,y)$  dans la direction  $Oy$

- Dont un des intérêts est que leur connaissance est suffisante pour connaître la pente dans d'autres directions.

Par exemple la pente sur la bissectrice  $y = x$  est :  $\frac{1}{\sqrt{2}} \left( \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x \right)$



Note : en langage de mathématiciens, on parlerait de changement de variables. Ce n'est rien d'autre que définir le plan tangent à la surface  $z = f(x,y)$  au point  $x_0, y_0$ .

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

- On écrit la différentielle de  $f$ , fonction des infiniment petits  $dx$  et  $dy$  :

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

- On peut aussi écrire des dérivées secondes etc.

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

- Pour les dérivées partielles secondes, on peut montrer que *l'ordre des dérivation n'est pas important (théorème de Schwarz)* :

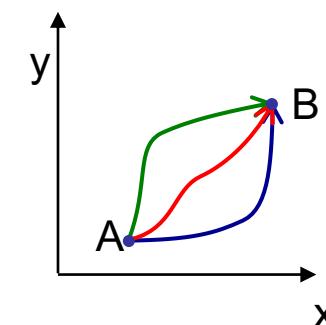
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

- Prenons maintenant une expression *arbitraire* :

$$"df" = F(x,y)dx + G(x,y)dy$$

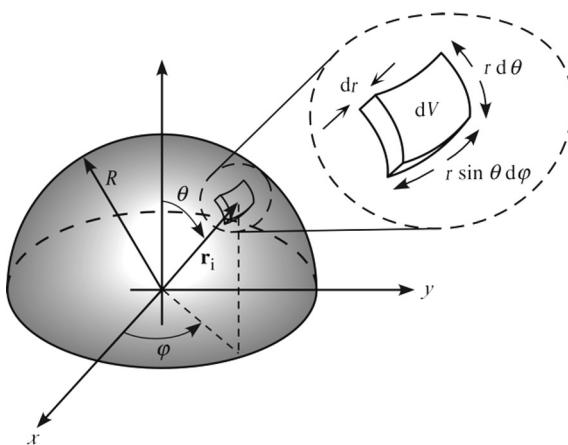
- Pour intégrer  $df$  du point A  $(x_A, y_A)$  au point B  $(x_B, y_B)$  on peut suivre plusieurs chemins :

- Le résultat dépend il du chemin ?*



**Attention, ne pas confondre :**

- Intégrale multiple sur une surface, volume etc...



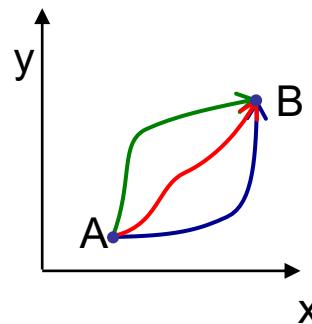
$$\iint_{\text{Surface } S} f(x, y) dx dy$$

$$\iint_{\text{Surface } S} f(x, y) d^2S$$

$$\iiint_{\text{Volume } V} f(x, y, z) dx dy dz$$

$$\iiint_{\text{Volume } V} f(x, y, z) d^3V$$

- Intégrale curviligne, le long d'un chemin



$$\int_{\substack{\text{Chemin} \\ A(x_A, y_A) \rightarrow B(x_B, y_B)}} df(x, y) = \int_{\substack{\text{Chemin} \\ A(x_A, y_A) \rightarrow B(x_B, y_B)}} u(x, y) dx + v(x, y) dy$$

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

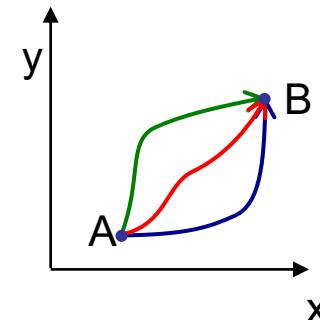
- Le résultat peut dépendre ou non du chemin :
  - Si l'intégrale *dépend du chemin*, on notera la différentielle  $\delta f$ .
  - Si l'intégrale *ne dépend pas du chemin*, on écrira  $df$  et on parlera de **différentielle totale exacte**. Dans ce cas on peut affirmer que :

• Il existe une fonction  $f(x,y)$  telle que  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = F(x,y)$  et  $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = G(x,y)$

• Avec :  $df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x dy = F(x,y)dx + G(x,y)dy$

• Et :  $\int_A^B df = f(B) - f(A)$

▪ Remarque : indépendant du chemin  $\Leftrightarrow$  intégrale nulle sur un chemin *fermé*. En physique on parlerait de grandeur *conservative*.



$$\oint_C df = 0$$

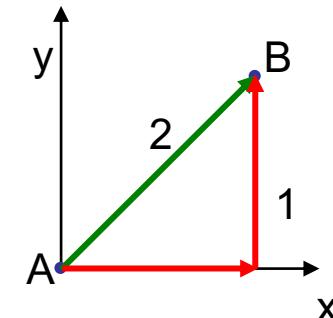
## Différentielle de fonction de plusieurs variables

- **Exemple 1 :**

$$\delta f = y \, dx \quad A \text{ est l'origine } (0,0) \text{ et } B \text{ le point } (1,1)$$

Chemin 1 :  $\int_{(0,0)}^{(1,0)} y \, dx + \int_{(1,0)}^{(1,1)} y \, dx = \int_0^1 0 \cdot dx + \int_1^1 y \, dx = [cst]_0^1 + [...]_1^1 = 0$

Chemin 2 :  $\int_{A, x=y}^B y \, dx = \int_0^1 x \, dx = \left[ \frac{x^2}{2} \right]_0^1 = \frac{1}{2}$

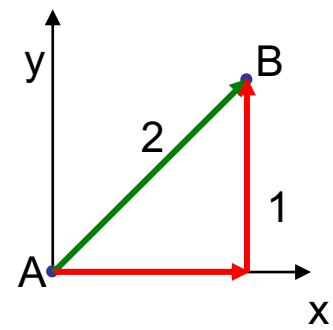


Concrètement cela signifie que *il n'existe pas* de surface  $z = f(x,y)$  telle que au point  $(x,y)$ , la pente dans la direction  $Ox$  soit proportionnelle à  $y$  et avec une pente horizontale dans la direction  $Oy$ .

- **Exemple 2 :**  $\delta f = x \, dx + xy \, dy$

Chemin 1 : 
$$\begin{aligned} \int_{(0,0)}^{(1,1)} x \, dx + xy \, dy &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} x \, dx + xy \, dy + \int_{(1,0)}^{(1,1)} x \, dx + xy \, dy \\ &= \int_{x=0}^1 x \, dx + 0 + 0 + \int_{y=0}^1 1 \cdot y \, dy = \frac{1}{2} + 0 + 0 + \frac{1}{2} = 1 \end{aligned}$$

Chemin 2 : 
$$\int_{(0,0)}^{(1,1)} x \, dx + xy \, dy = \int_0^1 x \, dx + x^2 \, dx = \left[ \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} \right]_0^1 = \frac{5}{6}$$



## Différentielle de fonction de plusieurs variables

- Exemple d'une différentielle totale exacte :

$$f(x,y) = x^2y$$

$$df = \left( \frac{\partial f}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial f}{\partial y} \right)_x dy = 2xydx + x^2dy$$

$$\int_A^B df = \int_A^B 2xy dx + x^2 dy = [f(x,y)]_A^B = f(B) - f(A)$$

Indépendant du chemin utilisé,  
comme dans le cas d'une  
fonction de une variable.

**Note :** Pratiquement : en définissant le chemin on impose une relation entre  $y$  et  $x$ ,  $y(x)$  ou bien  $x(y)$  ou bien sous forme paramétrée  $x(u)$   $y(u)$ , en la reportant dans l'intégrale celle-ci devient une intégrale habituelle d'une fonction à une variable.

$$\int_{(x_A, y_A), \text{chemin } C, y(x)}^{(x_B, y_B)} F(x, y) dx + G(x, y) dy = \int_{x_A}^{x_B} F(x, y(x)) dx + G(x, y(x)) y'(x) dx$$

$$\text{ou bien } = \int_{y_A}^{y_B} (\dots) dy$$

$$\text{ou bien } = \int_{u_A}^{u_B} F(u) x'(u) du + G(u) y'(u) du$$

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

Les chances d'obtenir une forme différentielle exacte en écrivant  $df = F(x,y)dx + G(x,y)dy$  avec  $F$  et  $G$  écrites de manière arbitraire sont *très très faibles*.

- Une condition nécessaire et suffisante pour que  $df = F(x,y)dx + G(x,y)dy$  soit une différentielle totale exacte est que (**lemme de Poincaré** ou **théorème de Cauchy**) :

$$\left( \frac{\partial G(x,y)}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial F(x,y)}{\partial y} \right)_x$$

Autrement dit que le théorème de Schwarz soit vérifié.

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

*Exemple cas précédent  $f(x,y) = x^2y$  :*

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

- Si il y a  $n$  variables  $x_i$  avec  $i = 1 \dots n$ , la condition sur

$$\delta f = X_1(x_1, \dots, x_n)dx_1 + \dots + X_i(x_1, \dots, x_n)dx_i + \dots + X_n(x_1, \dots, x_n)dx_n$$

s'écrit :

$$\frac{\partial X_i(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_j} = \frac{\partial X_j(x_1, \dots, x_n)}{\partial x_i} \quad \forall (i,j)$$

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

Pour des fonctions de une variable :

$$\int_a^b f'(x)dx = f(b) - f(a)$$

- ne dépend que de la valeur de  $f(x)$  en  $a$  et  $b$

$$\int_a^c f'(x)dx + \int_c^b f'(x)dx = f(b) - f(a)$$

- est indépendant de  $c$  (même si  $c$  est en dehors de l'intervalle  $[a,b]$ )

On note souvent de manière plus concise :

$$\int_a^b f'(x)dx = \int_a^b \frac{df}{dx} dx = \int_a^b df = f(b) - f(a)$$

Note : dans toute cette section, on suppose que les fonctions ne sont pas pathologiques, c.a.d. elles sont définies, continues, dérivables sur un ouvert simplement connexe etc...etc...etc...

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

- Pour des fonctions de une variable :

Si on connaît  $f'(x)$  ou  $df$      $\int_a^X f'(x)dx = f(X) - f(a)$

On peut reconstruire  $f(X)$  (à une constante près)     $f(X) = f(a) + \int_a^X df$

- Pour des fonctions de deux variables  $\{x,y\}$  :

Est il toujours légitime de faire pareil ?

Et peut-on reconstruire  $f(X,Y)$  ?

$$f(X,Y) = f(x_0, y_0) + \int_{(x_0, y_0)}^{(X, Y)} df(x, y)$$

Oui pour autant que cette intégrale ne dépende pas du chemin utilisé pour aller de  $(x_0, y_0)$  à  $(X, Y)$ .



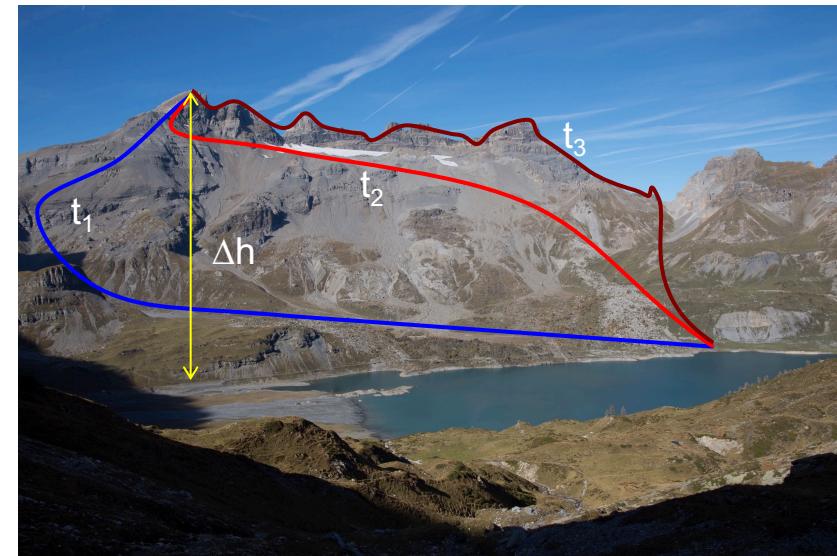
C'est à dire que **df soit une différentielle totale exacte**

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

### Exemples dans la vie quotidienne

#### Randonnée en montagne :

- Le **dénivelé** est indépendant du chemin emprunté, il est légitime d'écrire  $dh$  et  $\Delta h$ . La signification de  $\Delta h$  est :
  - $\Delta h_{IF} = h(\text{position F}) - h(\text{position I})$ .
  - On a toujours  $\Delta h_{IF} = \Delta h_{IC} + \Delta h_{CF}$  quelque soit le point intermédiaire C.
  - Quand on retourne au point de départ  $\Delta h_{xx} = 0$ .



- Le **temps du parcours** dépend du chemin utilisé, il faut écrire  $\delta t$  et il est ambigu d'écrire  $\Delta t$ . Cela laisserait entendre qu'il existe une fonction  $t(x,y)$  telle que :
  - $\Delta t_{1 \rightarrow 2} = t(\text{position 2}) - t(\text{position 1})$  :
    - $\Delta t_{1 \rightarrow 3} = \Delta t_{1 \rightarrow 2} + \Delta t_{2 \rightarrow 3}$  mais le résultat dépend du point 2 !
    - Quand on retourne au point de départ  $\Delta t_{xx} \neq 0$ .

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

### Exemples dans la vie quotidienne

#### Randonnée en montagne :

- Exercice à faire à la maison. Autres *formes différentielles non exactes* :
  - Montrer que la *distance parcourue* ou la *longueur du chemin entre deux points* ne se comportent pas comme une fonction de plusieurs *variables d'état*. Elles ne peuvent donc pas être écrites sous la forme d'une différentielle totale exacte.

#### Question :

- Le dénivelé est indépendant du chemin emprunté. Quand on retourne au point de départ  $\Delta h_{xx} = 0$ .
- Quand on retourne au point de départ la variation d'*énergie mécanique* est nulle :  $\Delta E_{\text{cin}} + \Delta E_{\text{pot}} = 0$ .
- *Pourtant on a quand même dépensé de l'énergie !* ( $\rightarrow$  premier principe)

- 1 *Comment quantifier changement de température et quantité de chaleur échangée*
- 2 *Compléments mathématiques sur les différentielles d'une fonction de plusieurs variables : une approche pragmatique de physicien*
- 3 *Chaleur et travail sont elles des quantités conservatives (indépendante de la transformation) ?*

## Différentielle de fonction de plusieurs variables

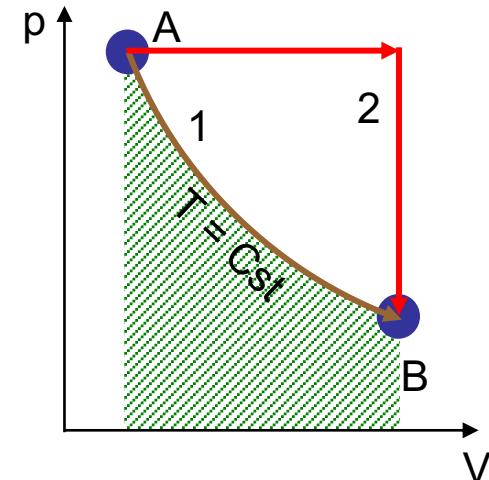
### Application à la thermodynamique.

Cas de transformations quasi-statiques dans un gaz parfait.

- **Travail élémentaire**

$$\delta W = -p_{\text{ext}} dV = -pdV \quad \text{et} \quad pV = nRT$$

**Exercice :** A et B sont à la même température avec des pressions et volumes différents. Calculer le travail pour aller de A à B selon le chemin 1 (isotherme) et le chemin 2 ( $P = \text{Cst}$  puis  $V = \text{Cst}$ ).



$$W_1 = \int_A^B -p dV = -nRT \int_A^B \frac{dV}{V} = nRT \ln\left(\frac{V_A}{V_B}\right)$$

$$W_2 = \int_A^B -p dV = -p_A \int_{V_A}^{V_B} dV + \int_{V_B}^{V_A} -p dV = p_A(V_A - V_B) + 0 = p_A(V_A - V_B) \neq W_1$$

Le travail élémentaire *n'est pas* une différentielle totale exacte, il dépend du chemin utilisé, d'où l'écriture avec un  $\delta$  et on n'écrira pas  $\Delta W$  mais  $W$ .



## Différentielle de fonction de plusieurs variables

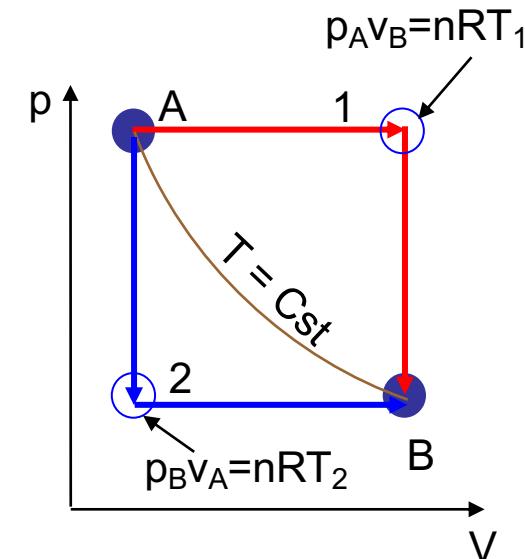
- Application à la thermodynamique.**

Cas de transformations quasi-statiques dans un gaz parfait.

- Echange de chaleur**

**Exercice :** A et B sont à la même température avec des pressions et volumes différents. Calculer la chaleur échangée pour aller de A à B selon les chemins 1 et 2.

$$\begin{aligned} p_A V_A &= nRT & p_B V_B &= nRT \\ p_A V_B &= nRT_1 & p_B V_A &= nRT_2 \end{aligned} \quad \text{et donc} \quad T_1 = \frac{V_B}{V_A} T \quad T_2 = \frac{V_A}{V_B} T$$



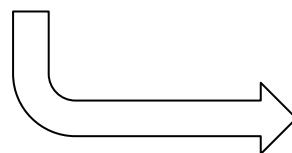
$$Q_1 = C_p(T_1 - T) + C_v(T - T_1) = (C_p - C_v)T_1 - (C_p - C_v)T = nR(T_1 - T) = nR\left(\frac{V_B - V_A}{V_A}\right)T$$

$$Q_2 = C_v(T_2 - T) + C_p(T - T_2) = -(C_p - C_v)T_2 + (C_p - C_v)T = nR(T - T_2) = nR\left(\frac{V_B - V_A}{V_B}\right)T \neq Q_1$$

L'échange de chaleur élémentaire *n'est pas* une différentielle totale exacte, elle dépend du chemin utilisé, d'où l'écriture avec un  $\delta$  et on n'écrira pas  $\Delta Q$  mais  $Q$ .



$\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des différentielles totales exactes.



Que faire ?

$\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des différentielles totales exactes

$\Leftrightarrow$

Le travail ou la chaleur échangés dépendent du chemin utilisé

$\Leftrightarrow$

Le travail ou la chaleur ne sont pas des grandeurs *conservatrices*

- Ce n'est pas si surprenant car on sait que l'on peut échanger du travail et de la chaleur (expériences de Joule et de Mayer, 1842 & 1843) et les deux quantités se comptent avec la même unité d'énergie (le Joule en MKSA)



- Echanges d'énergie (Cours travail élémentaire et chaleur élémentaire)
  - Macroscopique : travail ( $W$ )
  - Microscopique : chaleur ( $Q$ )

- **Proposition** : la somme des échanges *macroscopiques + microscopiques* ( $= W + Q$ ) est indépendante du chemin utilisé.

- Testons l'idée sur un cas particulier pour lequel nous savons faire le calcul → exercice

1

Chaleur spécifique à volume constant.

$$C_V = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V$$

$$C_V^{\text{GP}} = \frac{f}{2} nR$$

2

Degré de liberté.

3

Enthalpie, fonction d'état utile pour les transformations à pression constante.

$$\mathcal{H} = U + pV$$

4

Chaleur spécifique à pression constante.

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_p^{\text{GP}} = \left( \frac{f+2}{2} \right) nR$$

5

*Relation de Mayer pour un gaz parfait et coefficient adiabatique.*

$$C_p^{\text{GP}} - C_V^{\text{GP}} = nR$$

$$\gamma = \frac{C_p}{C_V} \quad \gamma^{\text{GP}} = \frac{f+2}{f}$$

6

*Différentielle totale exacte,  
Intégrale indépendante du chemin*

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

$$\delta f = F(x, y)dx + G(x, y)dy$$

7

*Théorème de Schwartz  
Lemme de Poincaré*

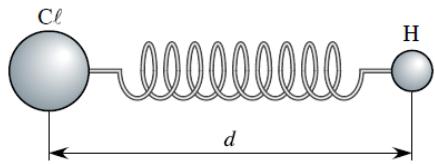
$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

$$\left( \frac{\partial G(x, y)}{\partial x} \right)_y = \left( \frac{\partial F(x, y)}{\partial y} \right)_x$$

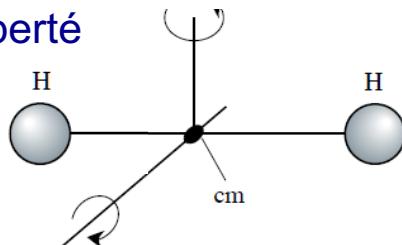
8

*$\delta W$  et  $\delta Q$  ne sont pas des différentielles totales exactes.*

Expériences auditoires EPFL : [auditoires-physique.epfl.ch](http://auditoires-physique.epfl.ch)  
Chaine YouTube : [www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg](https://www.youtube.com/channel/UC4htKGfCRRkFylqAo8DGocg)



Degrés de liberté



Modèle de vibrations dans un cristal



Expérience de Dulong et Petit