

Thermo

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

$$\left| \begin{array}{l} \delta W = -P dV \\ \delta Q = c_v dT + l dV + v dN \\ \quad = c_p dT + h dP + w dN \\ \delta C = \mu dN \end{array} \right.$$

Température thermodynamique : $T^{-1} = \left. \frac{\partial S}{\partial U} \right|_{V, N}$

Deuxième principe : $dS \geq \frac{\delta Q}{T_{ext}}$

Si transformation infinitésimale : $dS = \frac{\delta Q}{T} \Leftrightarrow \delta Q = T dS$

$\Rightarrow dU = T dS - P dV + \mu dN$ (1) (eq. fondamentale de la thermodynamique)

\mathcal{X} en dérive ainsi : $\left| \begin{array}{l} T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_{V, N} \\ P = - \left. \frac{\partial U}{\partial V} \right|_{S, N} \\ \mu = \left. \frac{\partial U}{\partial N} \right|_{S, V} \end{array} \right.$

Sachant $U(S, V, N) = TS - PV + \mu N \Leftrightarrow dU = T dS + S dT - P dV - V dP + \mu dN + N d\mu$

en comparant à (1) ; $0 = S dT - V dP + N d\mu$

Cela donne lieu à la relation de Gibbs-Duhem : $N d\mu = -S dT + V dP$ (2)

On étie défini différents potentiels :

$$\left| \begin{array}{ll} F = U - TS = -PV + \mu N & (\text{Énergie libre de Helmholtz}) \\ H = U + PV = TS + \mu N & (\text{enthalpie}) \\ G = U - TS + PV = \mu N & (\text{Énergie libre de Gibbs}) \end{array} \right.$$

Les expressions infinitésimales se dérivent aisément.

Quelques coefficients :

$$\alpha = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right|_{P,N} = \left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial T} \right|_{P,N} \quad (\text{coefficient de dilatation thermique isobare})$$

$$\beta = \frac{1}{P} \left. \frac{\partial P}{\partial T} \right|_{V,N} = \left. \frac{\partial \ln(P)}{\partial T} \right|_{V,N} \quad (\text{coefficient de variation isochore de pression})$$

$$K_T = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{T,N} = -\left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right|_{T,N} \quad (\text{coefficient de compressibilité isotherme})$$

$$K_S = -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial P} \right|_{S,N} = -\left. \frac{\partial \ln(V)}{\partial P} \right|_{S,N} \quad (\text{coefficient de compressibilité adiabatique})$$

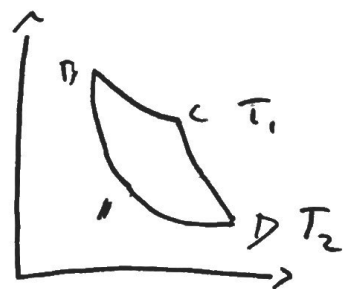
Relations de Recchi et de Mayer :

$$\frac{K_T}{K_S} = \frac{C_P}{C_V} \quad (\text{Recchi})$$

$$C_P - C_V = \frac{TV\alpha^2}{K_T} \quad (\text{Mayer})$$

Pour un gaz parfait : $C_V = \frac{3}{2} N k_B$ et la relation $C_P = C_V + N k_B$

Cycle de Carnot : Compression adiabatique
détente isotherme
détente adiabatique
Compression isotherme



Loi de Laplace : Cas d'une transformation adiabatique fermée.

$$\delta Q = \delta L = 0$$

$$\hookrightarrow dU = -P dV$$

$$\hookrightarrow dH = V dP$$

sachant $dU = c_v dT$
 $dH = c_p dT$

$$\Rightarrow \left. \begin{array}{l} c_v dT = -P dV \\ c_p dT = V dP \end{array} \right\} dT = \frac{-P}{c_v} dV = \frac{V}{c_p} dP$$

$$\Rightarrow \underbrace{\frac{c_p}{c_v}}_{\gamma} \frac{dV}{V} = -\frac{dP}{P}$$

en intégrant : $\int \ln V = -\int \ln P + \text{cte}$

$$\Rightarrow \underline{PV^\gamma = \text{cte}} \quad (3) \quad (\text{loi de Laplace})$$

Cycle de Sarré-Breguet :
Compression adiabatique
Détente isobare
Détente adiabatique
Compression isobare

La distribution des vitesses : $f(\vec{v})$

Le nombre N de particules se trouve en intégrant : $\int_{-\infty}^{+\infty} f(\vec{v}) d^3v = N$

L'énergie cinétique $K = \frac{1}{2} m \int_{-\infty}^{+\infty} v^2 f(\vec{v}) d^3v$ noton que $U \approx K$

Calculons le lien Premier énergie :

$$P = \bar{F}_x S^{-1} = \frac{P_x}{dt S}$$

$$\begin{aligned} \text{trouvons } \vec{p}_x &= m \vec{v}_x N \\ &= m \int \vec{v}_x dV f(\vec{v}) \\ &= \frac{m}{3} \int \vec{v} f(\vec{v}) d^3v \quad \left. \begin{array}{l} \text{milieu homogène} \\ \text{milieu isotrope} \end{array} \right\} \\ &= \frac{m}{3V} \int \vec{v}^2 f(\vec{v}) d^3v \\ &= \frac{m}{3V} \frac{dU}{dt} \int \vec{v}^2 f(\vec{v}) d^3v \end{aligned}$$

$$\Leftrightarrow \frac{\vec{p}_x}{dt S} = \frac{m}{3V} \int \vec{v}^2 f(\vec{v}) d^3v$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{2U}{3V} \quad \text{ sachant } PV = Nk_B T$$

$$\rightarrow U = \frac{3}{2} Nk_B T \quad \text{ remarque } U = C_V T \rightarrow C_V = \frac{3}{2} Nk_B$$

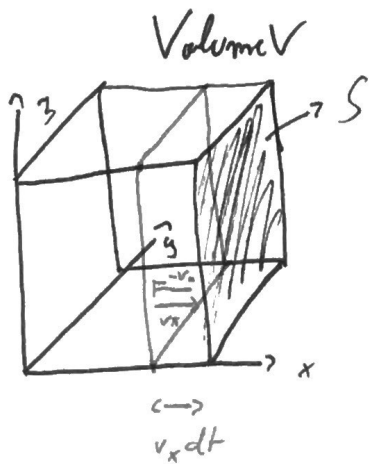
Distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann :

$$f(\vec{v}) = N \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{K}{k_B T} \right)$$

Gay Lussac de Van der Waals : $\left\{ \begin{array}{l} P \rightarrow P + a \frac{N^2}{V^2} \\ V \rightarrow V - bN \end{array} \right.$

$$P = \frac{Nk_B T}{V - bN} - a \frac{N^2}{V^2}$$

$$\text{Reprenons } P = \frac{2U}{3V} ; U = \frac{P}{V} \frac{3}{2} \rightarrow U = C_V T - a \frac{N^2}{V}$$



$$U \approx K = \frac{1}{2} m \int \vec{v}^2 f(\vec{v}) d^3 v \quad (1)$$

$$d p_x = d N_x [m(-v_x) - m v_x] \quad \triangle \text{ Uniquement } v_x > 0$$

$$= -2 d N_x m v_x$$

$$d N_x = \int f(\vec{v}_x) d V_x$$

$$= \frac{\int S v_x dt}{S v_x dt} \int f(\vec{v}_x) d V_x$$

Dans le cas du corps noir, la particule est absorbée et pas réfléchiée
 $d p_x = d N_x [0 - m v_x] = -d N_x m v_x$

Le reste du calcul est identique sans ce facteur 2

• Le volume $S v_x dt$ peut être "agrandi" à V sans contraintes grâce à l'isotropie de milieu des vitesses.

• Supprimons l'hypothèse $v_x > 0$, en rajoutant donc tous les $v_x < 0$, on doit donc diviser par 2.

• Remplaçons maintenant v_x par $\vec{v}^{(x,y,z)}$. On divise donc par 3.

$$\Rightarrow d N = \frac{S v dt}{6 V} \int f(\vec{v}) d^3 v \quad \left(\begin{array}{l} \text{le } V \text{ du dénominateur représente} \\ \text{le volume} \end{array} \right)$$

$$\begin{aligned} d p &= 2 d N m v \\ &= \int \frac{2 S v^2 dt m}{6 V} f(\vec{v}) d^3 v \\ &= \frac{2 U S dt}{3 V} \end{aligned}$$

$$\Rightarrow \frac{d p}{dt} = \frac{2 U S}{3 V}$$

$$F = \frac{2 U S}{3 V}$$

$$\Rightarrow \frac{F}{S} = \frac{2 U}{3 V}$$

$$\Rightarrow P = \frac{2 U}{3 V}$$

$$\underline{P V = \frac{2}{3} U}$$

Cas du corps

noir:

$$\underline{P V = \frac{1}{3} U}$$

Règle de phase de Gibbs : N_s espèces chimiques
 N_f phases
 N_c réaction chimique

Nombre de variables intensives nécessaires = $N_s - N_f - N_c + 2$

Equation de Clausius-Clapeyron : $\left. \frac{dP}{dT} \right|_{\mu_A = \mu_B} = \frac{\mu_A - \mu_B}{v_A - v_B} = \frac{L^{A \rightarrow B}}{T(v_A - v_B)}$

Chaleur latente : $L^{A \rightarrow B} = T(\mu_B - \mu_A)$

Equations de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \frac{1}{c^2} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$$

Conservation de charge électrique: $\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$

$$I = \int_S \vec{j} \cdot d\vec{S}$$

Vecteur polarisation: $\vec{P} = \int_V \vec{p}(\vec{x}) dV$ $\vec{P} = \int \rho(\vec{x}) \vec{x} dV$

Densité de polarisation $\vec{p} = \rho(\vec{x}) \delta \vec{x}$

Travail électrique: $W = \int_V \vec{E} \cdot d\vec{P} = \int_V \vec{E} \cdot \rho(\vec{x}) \vec{x} dV$

Densité de courant de polarisation: $\partial_t \vec{p} = \vec{j}_{pol}$

notion équivalent: $dI = \vec{j} \cdot d\vec{S}$

Densité de charge volumique de polarisation: $\rho_{pol} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{p}$

_____ surfacique _____: $\sigma_{pol} = \vec{p} \cdot \vec{m}$

Vecteur aimantation: $\vec{M} = \int_V \vec{m}(\vec{x}) dV$

Densité de circulation: $\vec{m} = \frac{1}{2} \delta \vec{x} \wedge \vec{j}(\vec{x})$

Travail magnétique: $W = \int_V \vec{B} \cdot d\vec{M} = \int_V \vec{B} \cdot \left(\frac{1}{2} \delta \vec{x} \wedge \vec{j}(\vec{x}) \right) dV$

Courant d'aimantation: $\vec{j}_{m} = \vec{\nabla} \wedge \vec{m}$

Résumons et comparons:

- Densité de polarisation:

$$\vec{p}(\vec{x}) = \rho(\vec{x}) \vec{x}$$

- Vecteur polarisation:

$$\vec{P} = \int_V \vec{p}(\vec{x}) dV$$

- Courant de polarisation:

$$\vec{j}_{pol} = \partial_t \vec{P}$$

- Travail électrique:

$$\begin{aligned} W &= \int \vec{E} \cdot d\vec{P} \\ &= \int_V E \cdot \rho(\vec{x}) \vec{x} dV \end{aligned}$$

- Densité de charge:

$$\rho_{pol} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{p}$$

$$\sigma_{pol} = \vec{p} \cdot \vec{m}$$

- Excitation électrique:

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{p}$$

- Equation de Maxwell-Gauss

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho_{libre}$$

- Courant de déplacement

$$\vec{j}_{dep} = \partial_t \vec{D}$$

- Densité d'aimantation:

$$\vec{m}(\vec{x}) = \frac{1}{2} (\vec{x} \wedge \vec{j}(\vec{x}))$$

- Vecteur aimantation:

$$\vec{M} = \int_V \vec{m}(\vec{x}) dV$$

- Courant d'aimantation:

$$\vec{j}_m = \vec{\nabla} \wedge \vec{m}$$

- Travail magnétique:

$$\begin{aligned} W &= \int \vec{B} \cdot d\vec{M} \\ &= \int_V \vec{B} \cdot \frac{1}{2} (\vec{x} \wedge \vec{j}(\vec{x})) dV \end{aligned}$$

- Excitation magnétique:

$$\vec{H} = \frac{1}{\mu} \vec{B} = \frac{1}{\mu_0} \vec{B} - \vec{m}$$

- Equation de Maxwell-Ampère:

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{H} = \vec{j}_{libre} + \vec{j}_{dep}$$

Équations de continuité / discontinuité dans le milieu :

$$\begin{array}{l|l} \vec{n}_{21} \wedge (\vec{E}_2 - \vec{E}_1) = 0 & \vec{n}_{21} \cdot (\vec{B}_2 - \vec{B}_1) = 0 \\ \vec{n}_{21} \cdot (\vec{D}_2 - \vec{D}_1) = \sigma_{\text{libre}} & \vec{n}_{21} \wedge (\vec{H}_2 - \vec{H}_1) = \vec{j}_{\text{surface libre}} \end{array}$$

Un rayonnement peut traverser un corps
se réfléchir sur un corps
être absorbé par un corps

Loi de Kirchhoff : $\gamma_a + \gamma_r + \gamma_e = 1$

Par définition, pour un corps noir $\gamma_a = 1$

Loi de Wien : $\lambda_{\text{max}} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3}}{T}$

Loi de Stefan : $\frac{U}{V} \propto T^4$ ($\propto \approx 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J K}^{-4} \text{ m}^{-3}$)

Formule de Planck - Einstein : $E_{\text{photon}} = h\nu$

Pression d'un gaz de photons : $P = \frac{1}{3} \propto T^4$

Entropie d'un gaz de photons : $S = \frac{4}{3} \propto VT^3$

Relation pression-volume pour un gaz de photons : $PV = \frac{1}{3} U$