

Module Physique 3
TD de Thermodynamique
Corrigé de la série N°1

Exercice 1:

* δf est-elle une différentielle exacte ?

Posons : $P(x, y, z) = 2xz$; $Q(x, y, z) = 4yz$ et $R(x, y, z) = x^2 + y^2$ de sorte que

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

$$\delta f \text{ est une différentielle exacte} \Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}, \quad \frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y} \text{ et } \frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}$$

On a :

$$\frac{\partial P}{\partial y} = 0 \quad \frac{\partial Q}{\partial x} = 0$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = 4y \quad \frac{\partial R}{\partial y} = 2y$$

$$\frac{\partial Q}{\partial z} \neq \frac{\partial R}{\partial y}$$

On constate que $\frac{\partial Q}{\partial z} \neq \frac{\partial R}{\partial y}$, donc δf n'est pas une différentielle exacte.

* δg est-elle une différentielle exacte ?

Posons : $P'(x, y, z) = 2xz$; $Q'(x, y, z) = 2yz$ et $R'(x, y, z) = x^2 + y^2$ de sorte que

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

$$\text{On a : } \frac{\partial P'}{\partial y} = 0 ; \quad \frac{\partial Q'}{\partial x} = 0 ; \quad \frac{\partial Q'}{\partial z} = 2y ; \quad \frac{\partial R'}{\partial y} = 2y ; \quad \frac{\partial P'}{\partial z} = 2x ; \quad \frac{\partial R'}{\partial x} = 2x$$

Comme $\frac{\partial P'}{\partial y} = \frac{\partial Q'}{\partial x}$, $\frac{\partial Q'}{\partial z} = \frac{\partial R'}{\partial y}$ et $\frac{\partial P'}{\partial z} = \frac{\partial R'}{\partial x}$ pour tout $(x, y, z) \in \mathbb{R}^3$, δg est une différentielle exacte et $\delta g = dg$.

* Calcul de $g(x, y, z)$

$$dg = 2xzdx + 2yzdy + (x^2 + y^2)dz = \frac{\partial g}{\partial x}dx + \frac{\partial g}{\partial y}dy + \frac{\partial g}{\partial z}dz \quad \text{Donc}$$

$$\frac{\partial g}{\partial x} = 2xz, \quad \frac{\partial g}{\partial y} = 2yz \quad \text{et} \quad \frac{\partial g}{\partial z} = x^2 + y^2$$

Intégrant $\frac{\partial g}{\partial x}$ par rapport à x , à y et z constants, on obtient :

$$g(x, y, z) = zx^2 + \varphi(y, z)$$

D'où $\frac{\partial g}{\partial y} = 2yz = \frac{\partial \phi}{\partial y} \Rightarrow \phi(y, z) = zy^2 + \psi(z)$. Ainsi $g(x, y, z) = zx^2 + zy^2 + \psi(z)$. Mais $\frac{\partial g}{\partial z} = x^2 + y^2 = x^2 + y^2 + \frac{d\psi}{dz}$, donc $\frac{d\psi}{dz} = 0$, soit $\psi(z) = \text{cste}$. Finalement $g(x, y, z) = z(x^2 + y^2) + \text{cste}$.

Exercice 2:

On a : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}$. D'où

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}\right) \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}\right) \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}\right) = -1$$

, soit $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$.

Exercice 3:

1) On a : $dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV$. Mais $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ et $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$. D'où

$$dP = \frac{R}{V-b} dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}\right) dV$$

2) Les expressions des coefficients thermoélastiques s'écrivent: $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ et $\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$. Le calcul de β se fait facilement à partir de l'équation d'état $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. On a $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b}$ (on peut aussi utiliser l'expression de dP donnée dans la première question). D'où

$$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{P} \frac{R}{V-b} = \frac{V^2(V-b)}{RTV^2 - a(V-b)} \frac{R}{V-b} = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}$$

$$\beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}$$

Pour le coefficient α , le calcul direct à partir de l'équation d'état est fastidieux. Il est plus astucieux de voir que V est défini implicitement en fonction de (T, P) en

posant l'équation d'état sous la forme suivante: $f(V, T, P) = P - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = 0$.

D'après le cours, on a : $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$. Le calcul de $\frac{\partial f}{\partial T}$ et $\frac{\partial f}{\partial V}$ donne : $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{R}{V-b}$ et

$$\frac{\partial f}{\partial V} = \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}.$$

D'où $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{-\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$ et $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}.$

$$\alpha = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

3) La relation liant les trois coefficients thermoélastiques se déduit facilement de l'identité remarquable liant les dérivées partielles de variables définies par une

équation implicite à 3 variables, à savoir dans ce cas: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$.

$$V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{1}{P} \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V} - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$$

Cette relation permet d'écrire , soit

$$\alpha \frac{1}{P} \frac{1}{\beta} \frac{-1}{\chi_T} = -1$$

, c'est-à-dire après simplification : $\alpha = P\beta\chi_T$. Il faut remarquer que la relation précédente est tout à fait générale, que le gaz soit parfait ou non. Dans son établissement nous n'avons utilisé en fait que la forme générale de l'équation d'état des gaz $f(V,T,P)=0$ avec f qui est a priori quelconque.

Le calcul de χ_T peut se faire maintenant aisément à partir des expressions de α et

β établies précédemment. On a : $\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} = \frac{(V-b)[RTV^2 - a(V-b)]}{P[RTV^3 - 2a(V-b)^2]}$. En substituant

$$P = \frac{RTV^2 - a(V-b)}{(V-b)V^2}$$

dans l'expression ci-dessus de χ_T , il vient

$$\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}, \text{ soit finalement : } \chi_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}.$$