

TD2 : Manipulation de fonctions thermodynamiques *

Fabio Pietrucci, Alice Sinatra, Sorbonne Université

June 21, 2024

1 Calcul différentiel à plusieurs variables, différentielles exactes vs inexactes

Ce premier exercice est une révision des dérivées partielles, différentielles et intégrales qui constituent les outils de base de la thermodynamique. L'utilité de ces sujets apparaîtra clairement dans le deuxième exercice. Source : réf. [1], chapitre "Contexte mathématique 2".

1.1

Quelle est la différentielle de la fonction $f = ax^3y + by^2$?

1.2

Comment vérifier si $df = g(x, y)dx + h(x, y)dy$ est une différentielle exacte ? $\delta q = 3ax^2y dx + (ax^2 + 2by) dy$ est-elle une différentielle exacte ?

1.3

Quelle est la relation entre différentielles exactes et intégrales ? Comment reconstruire une fonction f à partir de df ? Appliquer la procédure à la fonction du point 1.1.

1.4

En multipliant une différentiel inexacte par un facteur (dit facteur d'intégration) on peut par fois la rendre exacte. Trouver les entiers m et n tels que le facteur d'intégration $x^m y^n$ rend exacte la différentielle inexacte $\delta q = 3ax^2y dx + ax^2 dy$. (Cette δq est la même du point 1.2 avec $b = 0$).

1.5

Considérons trois variables x, y, z qui sont liées par une relation¹, si bien que l'on peut exprimer implicitement chacune des trois variables en fonction des deux autres : $x(y, z)$, $y(x, z)$ et $z(x, y)$. Pour une fonction $f(x, y)$, exprimer $(\partial f / \partial x)_z$ en fonction de $(\partial f / \partial x)_y$, $(\partial f / \partial y)_x$ et $(\partial y / \partial x)_z$.

2 Relations fondamentales, équations d'état et conditions d'équilibre

En utilisant les outils de l'exercice précédent, nous analysons la relation fondamentale de la thermodynamique dans les deux représentations équivalentes de l'énergie et de l'entropie, en faisant attention au

*Lecture utile disponible sur moodle : "Connecting thermodynamics to students' calculus", par Joel W. Cannon, Am. J. Phys. 72, 753 (2004).

¹Par exemple il pourrait s'agir des variables thermodynamiques P, V, T d'un gaz parfait liées entre elle par l'équation d'état $PV = nRT$

changement de variables et à l'extensivité de E et S . Comme application, nous considérons les conditions d'équilibre. Un traitement de ces sujets peut être trouvé dans la Réf. [2] chapitre 2.

2.1

Ecrire les différentielles de $E(S, V, N)$ et $S(E, V, N)$, et donner la signification physique des dérivées partielles qui y figurent. Ces dernières fournissent les équations d'état : leur connaissance est-elle suffisante pour reconstituer l'énergie et l'entropie ?

2.2

La relation $E(\lambda S, \lambda V, \lambda N) = \lambda E(S, V, N)$ exprime mathématiquement l'extensivité de E . Montrer que ses dérivées T , P et μ sont au contraire intensives. Il en va de même pour S et ses dérivées.

2.3

Selon les conditions physiques, les paramètres extérieurs fixés ne sont pas nécessairement les mêmes. Ainsi, à partir de la fonction d'état $S(E, V, N)$ ou $E(S, V, N)$, on introduit d'autres potentiels thermodynamiques tels l'énergie libre $F(T, V, N)$, le grand potentiel $J(T, V, \mu)$ et l'enthalpie libre $G(T, p, N)$. Montrer comment, à partir de la relation fondamentale $dE = TdS - pdV + \mu dN$, on obtient ces potentiels et leur différentiel par transformée de Legendre.

2.4

Utilisant l'extensivité des potentiels thermodynamiques, retrouver les relations thermodynamiques :

$$G = \mu N, \quad J = -pV, \quad F = -pV + \mu N, \quad E = TS - pV + \mu N.$$

3 Équations fondamentales correctes et incorrectes

Parmi les équations fondamentales ci-dessous, trouvez-en cinq qui ne sont acceptables car elle violent au moins un postulat de la définition de l'entropie. v_0, θ, R sont des constantes positives, et dans le cas d'exposants fractionnaires, nous ne considérons que la racine positive réelle. Remarque: ici $U \equiv E$.

$$a) \ S = \left(\frac{R^2}{v_0 \theta} \right)^{1/3} (NVU)^{1/3}$$

$$b) \ S = \left(\frac{R}{\theta^2} \right)^{1/3} \left(\frac{NU}{V} \right)^{2/3}$$

$$c) \ S = \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} \left(NU + \frac{R\theta V^2}{v_0^2} \right)^{1/2}$$

$$d) \ S = \left(\frac{R^2 \theta}{v_0^3} \right) V^3 / NU$$

$$e) \ S = \left(\frac{R^3}{v_0 \theta^2} \right)^{1/5} [N^2 V U^2]^{1/5}$$

$$f) \ S = NR \ln(UV/N^2 R \theta v_0)$$

$$g) \ S = \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} [NU]^{1/2} \exp(-V^2/2N^2 v_0^2)$$

$$h) \ S = \left(\frac{R}{\theta} \right)^{1/2} (NU)^{1/2} \exp\left(-\frac{UV}{NR\theta v_0}\right)$$

$$i) \ U = \left(\frac{v_0 \theta}{R} \right) \frac{S^2}{V} \exp(S/NR)$$

$$j) \ U = \left(\frac{R\theta}{v_0} \right) NV \left(1 + \frac{S}{NR} \right) \exp(-S/NR)$$

References

- [1] Peter Atkins and Julio de Paula. *Physical chemistry: thermodynamics, structure, and change*. WH Freeman and Company New York, 2014.
- [2] Herbert B Callen. *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics, second edition*. John Wiley and Sons, 1985.