TD 2

<u>La dernière fois :</u>

- Intro à la thermo
- Bases mathématiques (calcul différentiel, fonctions implicites)

<u>Rappels</u>

- Formes différentielles : $\omega(x,y) = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$
- Différentielle d'une fonction :

$$f : (x,y) \longmapsto f(x,y)$$

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

- Lemme de Poincaré :

Soit $\omega(x,y) = P(x,y)dx + Q(x,y)dy$

si $\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial y}\right)_x$ alors il existe une fonction f dont ω est la différentielle.

C'est à dire :

$$P(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y \quad \text{et} \quad Q(x,y) = \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x.$$

- Fonctions implicites :

3 variables (x, y, z) peuvent être reliées via une fonction $f(x,y,z) = 0$

Étant donnée 2 de ces variables, le théorème des fonctions implicites établit (sous certaines conditions) que la troisième peut être déterminée en fonction des deux autres

Exemple : $x = P$ (pression)

$y = V$ (volume)

$z = T$ (température)

$f(P, V, T) = 0$ ÉQUATION D'ÉTAT

→ GAZ PARFAIT $f : (P,V,T) \longmapsto PV - nRT$

nombre de moles

constante des gaz parfait

$R = \mathcal{N}_A k_B$

$= 8{,}314$ J/mol/kg

→ VAN DER WAALS

$$f : (P,V,T) \longmapsto \left(P + \frac{an^2}{V^2}\right)(V - nb) - nRT$$

Étant donnée une fonction implicite $f(x,y,z)=0$

on peut travailler avec les variables de notre choix :

$$(y,z) \to x = X(y,z)$$
$$(z,x) \to y = Y(z,x)$$
$$(x,y) \to z = Z(x,y)$$

Ex 3 $\quad f(x,y,z)=0 \quad$ FONCTION IMPLICITE

(1) Étape 1 : $\cancel{X}$ x : $(y,z) \longmapsto \cancel{X(y,z)}$ $x(y,z)$

$$\boxed{dx(y,z) = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz}$$

(2) Étape 2 : $y : (z,x) \longmapsto y(z,x)$

$$\boxed{dy(z,x) = \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx}$$

(3) Étape 3

$$1 \times dx(y,z) = dx(y,z) = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left[\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz + \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx\right] + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$\left[1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z\right] dx = \left[\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y\right] dz$$

dx et dz sont des quantités indépendantes (à la manière dont en algèbre linéaire deux vecteurs $\vec{u}$ et $\vec{v}$ peuvent être indépendants, auquel cas :

$$\alpha \vec{u} = \beta \vec{v} \Rightarrow \alpha = \beta = 0$$

On identifie donc chacun des facteurs à zéro :

$$\begin{cases} 1 - \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0 \\ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 0 \end{cases}$$

MULTIPLICATION

(4) Étape 4 : la première équation du système est celle demandée.

$$\boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1}$$

CQFD

Le rôle des variables x, y et z est interchangeable

$$\left.\begin{array}{l} x \leftarrow y \\ y \leftarrow z \\ z \leftarrow x \end{array}\right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = 1}$$

(a) $dy = \ldots$
(b) $dz = \ldots$

$$\left.\begin{array}{l} x \leftarrow z \\ y \leftarrow x \\ z \leftarrow y \end{array}\right) \Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = 1}$$

(a) $dz = \ldots$
(b) $dx = \ldots$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \underbrace{\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y}_{=1} = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1}$$ CQFD

On peut aussi intervertir le rôle des variables

$$y \longleftrightarrow z$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = -1$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x = -1}$$

Ex 4

À partir des définitions $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

et $\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

démontrer $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$.

Etape 1 : premier membre

V : variable dépendante

(P,T) : variables indépendantes

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P}\left[\underbrace{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{=\alpha}\right]\right)_T$$

$= f$

$= \frac{1}{g}$

où $V(P,T)$

"$x = P$"

sous la forme $\boxed{\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}}$

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \frac{\overbrace{\left(\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right)_T}^{f'} \overset{g}{V} - \underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}_{f}\underbrace{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{g'}}{\underbrace{V^2}_{g^2}}$$

$$\boxed{\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right)_T - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}$$

Or $\left(\frac{\partial}{\partial P}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right]\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\right)_P$

(on peut commuter l'ordre des dérivées)

Étape 2 Second membre

Représentation $V(P,T)$

" $x = T$ "

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

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

$f = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$

$g = V$

$$\boxed{\left(\frac{f}{g}\right)' = \frac{f'g - fg'}{g^2}}$$

$$-\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P = \frac{\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\right)_P V - \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{V^2}$$

$$\boxed{-\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right]\right)_P - \frac{1}{V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$$

Ex 5 Coefficients thermoélastiques d'un G.P.

Calculer les coefficients thermoélastiques d'un G.P. : $PV = nRT$

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Rightarrow V(T,P) = nR\frac{T}{P}.$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$ (Pour un G.P.)

$$\Rightarrow \alpha = \frac{1}{V} \times \frac{nR}{P} = \frac{nR}{PV}$$

Or $PV = nRT \Rightarrow \frac{PV}{PV} = \frac{nRT}{PV}$

$$\Rightarrow 1 = \frac{nRT}{PV}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{nR}{PV} \times \underbrace{\frac{T}{T}}_{=1}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{T} = \frac{nR}{PV}$$

donc $\boxed{\alpha = \frac{1}{T}}$ pour un gaz parfait

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \ldots$$

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \ldots$$

Ex 6 en utilisant les résultats de l'ex 3