Différentielle totale et équation d'état

Suite à une série d'expérience, on conjecture la forme suivante :

$$\mathrm{d}P\left(V,T\right)=-\frac{RT}{V^2}\left(1+\frac{2a}{V}\right)\mathrm{d}V+\frac{R}{V}\left(1+\frac{a}{V}\right)\mathrm{d}T.$$

Que faut-il vérifier pour que cette relation soit valide ? La différentielle de la pression est-elle totale ? Si oui, quelle est l'équation d'état ?

Correction

Il suffit de vérifier que la condition d'intégrabilité est satisfait. On pose

$$A\colon\ (V,T)\mapsto-\frac{RT}{V^2}\left(1+\frac{2a}{V}\right)\quad\text{et}\quad B\colon\ (V,T)\mapsto\frac{R}{V}\left(1+\frac{a}{V}\right).$$

La forme différentielle s'écrit maintenant

$$\mathrm{d}P\left(V,T\right)=A\left(V,T\right)\mathrm{d}V+B\left(V,T\right)\mathrm{d}T.$$

Il suffit de vérifier que

$$\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V=\left.\frac{\partial B}{\partial V}\right|_T.$$

Or

$$\left.\frac{\partial A}{\partial T}\right|_V=-\frac{R}{V^2}\left(1+\frac{2a}{V}\right)$$

et

$$\begin{aligned}\left.\frac{\partial B}{\partial V}\right|_T&=-\frac{R}{V^2}\left(1+\frac{a}{V}\right)-\frac{R}{V}\frac{a}{V^2},\\&=-\frac{R}{V^2}\left(1+\frac{a}{V}+\frac{a}{V}\right),\\&=-\frac{R}{V^2}\left(1+\frac{2a}{V}\right).\end{aligned}$$

La condition d'intégrabilité est donc satisfaite, la différentielle est totale et le lemme de Poincaré confirme l'existence de P. Pour l'obtenir, on intègre A par rapport à V

$$P\left(V,T\right)=\frac{RT}{V}\left(1+\frac{a}{V}\right)+C_1\left(T\right)$$

et B par rapport à T

$$P\left(V,T\right)=\frac{RT}{V}\left(1+\frac{a}{V}\right)+C_2\left(V\right).$$

En comparant ces deux expressions, on trouve que

$$C_1(T) = C_2(V) = C.$$

On fixe enfin cette constante à 0 pour enfin trouver

$$PV = RT\left(1 + \frac{a}{V}\right).$$