

THERMODYNAMIQUE (TD 1)

Différentielle, fonction à plusieurs variables : dérivées partielles,
différentielle totale exacte

EXERCICE 1 :

Ecrire la différentielle de la fonction : $f(x) = \frac{1}{1+x^2}$

EXERCICE 2 :

Soit la fonction à deux variables : $f(x, y) = x^5 + 3xy^4 + 2y^2 + 1$

1/ Calculer les dérivées partielles d'ordre 1 de f.

2/ En déduire l'expression de la différentielle df.

3/ Calculer les dérivées partielles d'ordre 2 de f.

EXERCICE 3 :

En thermodynamique, on rencontre des équations différentielles de type: $\delta F = A(x, y).dx + B(x, y).dy$ où $A(x, y)$ et $B(x, y)$ sont deux fonctions à deux variables x et y indépendantes. (δF représente une variation infinitésimale de la fonction $F(x, y)$). Donner une condition nécessaire et suffisante pour que δF soit une différentielle totale exacte. Dans ce cas, F sera alors une propriété du système et on notera sa différentielle dF .

1/ Montrer que la forme $\delta F = y.dx + x.dy$ correspond à une différentielle totale exacte.

2/ Déterminer alors la fonction $F(x, y)$.

3/ Calculer $\int_{(0,0)}^{(1,1)} dF$ suivant les trois chemins suivants :

i/ ($x = 0$ puis $y = 1$) ; ii/ ($y = 0$ puis $x = 1$) ; iii/ $y = x$. Conclure.

EXERCICE 4 :

On considère la fonction : $P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$ (a, b et R sont des constantes)

Calculer les dérivées partielles de P et en déduire sa différentielle. Vérifier que cette différentielle est totale exacte.

EXERCICE 5 :

1/ Donner les expressions différentielles des relations suivantes :

$$PV = \text{cste} ; \quad PV - RT = \text{cste} \quad (R \text{ est une constante})$$

2/ Déterminer la relation en P et V en considérant l'écriture différentielle suivante :

$$VdP + \gamma P dV = 0 \quad (\gamma \text{ est une constante})$$

EXERCICE 6 : (Fonction implicite)

Dans certaines conditions, $f(x, y, z) = 0$ permet de définir x comme fonction de y, z ; ou y comme fonction de x, z ; ou z comme fonction de x, y.

1/ Montrer les deux relations suivantes :

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (1) \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (2)$$

2/ En déduire que : $\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3)$

3/ Application : $f(P, V, T) = PV - RT = 0 \quad (R \text{ est une constante})$

EXERCICES SUPPLEMENTAIRES

EXERCICE 1 :

Soit la forme différentielle suivante : $\delta F = (x - y) dx + (x + y) dy$. S'agit-il d'une différentielle totale exacte ? Justifier votre réponse.

EXERCICE 2 :

On considère la relation : $f(P, V, T) = P - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = 0$ (a , b et R sont des constantes). Calculer $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$.

Exercice 1 : $f(x) = \frac{1}{1+x^2}$

Dérivée : $f'(x) = \frac{-(1+x^2)'}{(1+x^2)^2} = \frac{-2x}{(1+x^2)^2}$

Différentielle : $df = f'(x) dx$

$\Rightarrow df = \frac{-2x}{(1+x^2)^2} dx$

Exercice 2 : $f(x, y) = x^5 + 3xy^4 + 2y^2 + 1$

1/ Dérivées partielles :

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = 5x^4 + 3y^4$; $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 12xy^3 + 4y$

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

$\Rightarrow df = \{5x^4 + 3y^4\} dx + \{12xy^3 + 4y\} dy$

3/ $\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\partial f}{\partial x} \right\} = \frac{\partial}{\partial x} \{5x^4 + 3y^4\} = 20x^3$

$\frac{\partial^2 f}{\partial y^2} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \{12xy^3 + 4y\} = 36xy^2 + 4$

$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial f}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial y} \{5x^4 + 3y^4\} = 12y^3$

$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial f}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \{12xy^3 + 4y\} = 12y^3$

exercice 3 :

$$\delta F(x, y) = A(x, y) dx + B(x, y) dy$$

δF est une différentielle totale exacte

$$\Leftrightarrow A(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right)_y ; B(x, y) = \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)_x$$

$$\text{et } \frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x}$$

$$\text{c'est à dire : } \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{\partial F}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{\partial F}{\partial y} \right)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial y \partial x} = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial y}$$

Dans ce cas, on notera cette différentielle dF

$\Rightarrow F(x, y)$ est une fonction d'état,

$$1/ \delta F(x, y) = y dx + x dy$$

$$A(x, y) = y \text{ et } B(x, y) = x$$

$$\frac{\partial A}{\partial y} = 1 ; \frac{\partial B}{\partial x} = 1$$

$$\frac{\partial A}{\partial y} = \frac{\partial B}{\partial x} \Rightarrow \delta F \text{ est une différentielle totale exacte et sera notée } dF$$

$\Rightarrow F(x, y)$ existe,

$$\begin{cases} \frac{\partial F}{\partial x} = y & (1) \\ \frac{\partial F}{\partial y} = x & (2) \end{cases}$$

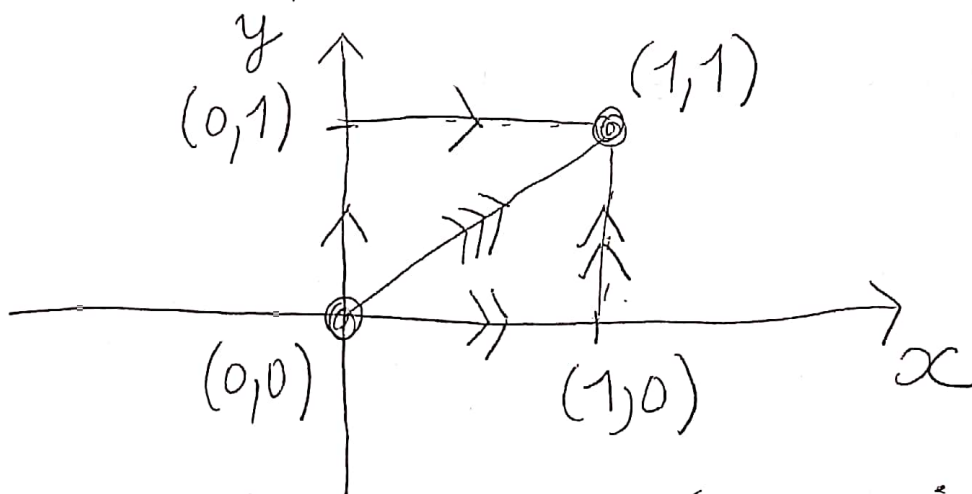
$$(1) \Rightarrow F = xy + \varphi(y)$$

$$(2) \Rightarrow x + \frac{d\varphi(y)}{dy} = x$$

$$\Rightarrow \varphi'(y) = 0 \Rightarrow \varphi(y) = \text{cte}$$

$$\Rightarrow F = xy + \text{cte}$$

3/ Calcul de $\int_{(0,0)}^{(1,1)} dF$ suivant trois chemins différents



Suivant le chemin (1) : ($x=0$ puis $y=1$)

$$\int_{(0,0)}^{(1,1)} dF = \int_{(0,0)}^{(1,1)} \{ y, dx + x, dy \}$$

$$= \int_{(0,0)}^{(0,1)} \{ y, dx + x, dy \} + \int_{(0,1)}^{(1,1)} \{ y, dx + x, dy \}$$

$$= 0 + \int_0^1 1, dx = [x]_0^1 = 1$$

Suivant le chemin (2) : ($y=0$ puis $x=1$)

$$\begin{aligned}\int_{(0,0)}^{(1,1)} dF &= \int_{(0,0)}^{(1,1)} \{ y, dx + x, dy \} \\ &= \int_{(0,0)}^{(1,0)} \{ y, dx + x, dy \} + \int_{(1,0)}^{(1,1)} \{ y, dx + x, dy \} \\ &= 0 + \int_0^1 1, dy = [y]_0^1 = 1\end{aligned}$$

Suivant le chemin (3) : ($y=x$) $\Rightarrow dy=dx$

$$\begin{aligned}\int_{(0,0)}^{(1,1)} dF &= \int_{(0,0)}^{(1,1)} \{ y, dx + x, dy \} = \int_0^1 2x dx \\ &= 2 \cdot \left[\frac{x^2}{2} \right]_0^1 = 1\end{aligned}$$

$$\int_{(1)} dF = \int_{(2)} dF = \int_{(3)} dF = 1 = F(1,1) - F(0,0)$$

Même résultat pour les trois chemins.

Exercice 4 : $P(V, T) = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

$$\Rightarrow \begin{cases} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -\frac{RT}{(V-b)^2} + \frac{2a}{V^3} \\ \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b} \end{cases}$$

$$\Rightarrow dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V dT$$

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

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = -\frac{R}{(V-b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T} = \frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right) = -\frac{R}{(V-b)^2}$$

$$\frac{\partial^2 P}{\partial T \partial V} = \frac{\partial^2 P}{\partial V \partial T}$$

Exercice 5 :

1. $PV = \text{cste} \Rightarrow d(PV) = 0$

$$\Rightarrow V dP + P dV = 0$$

ou encore : $\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0$

• $PV - RT = 0 \Rightarrow d(PV - RT) = 0$

$$\Rightarrow P dV + V dP - R dT = 0$$

$$2/ \quad V dP + \gamma P dV = 0 \Rightarrow \frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0$$

$$\Rightarrow \ln(P) + \gamma \ln(V) = \text{cste}$$

$$\Rightarrow \ln(PV^\gamma) = \text{cste} \Rightarrow PV^\gamma = \text{cste}$$

Exercice 6 : $f(x, y, z) = 0$

$$1/ \begin{cases} x = x(y, z) \Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z dy + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz \quad (*) \\ y = y(x, z) \Rightarrow dy = \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \quad (**), \end{cases}$$

(**) dans (*)

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left\{ \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x dz \right\} + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y dz$$

$$\Rightarrow dx = \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z dx + \left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right\} dz$$

Identification

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 1 \quad (***)$$

$$\left\{ \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x + \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \right\} = 0 \quad (****)$$

$$(***) \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = \frac{1}{\left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z} \quad (1)$$

$$(***) \Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = - \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y \quad (2)$$

2/ L'utilisation de (1) dans (2)

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

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \cdot \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \cdot \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \quad (3)$$

3/ Application : $f(P, V, T) = PV - RT = C$

On pourra vérifier (par exemple) que :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \left(-\frac{RT}{V^2}\right) \left(-\frac{RT}{P^2}\right) \\ = \left(\frac{RT}{PV}\right)^2 = 1$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{RT}{V^2}\right) \left(\frac{R}{P}\right) \left(\frac{V}{R}\right) \\ = -\frac{RT}{PV} = -1$$