Université de Mohammed Premier
Faculté des Sciences
Département de Physique

Année universitaire : 2025-2026
Professeur : B. Raillani
Filière : BG

Partie 1 : Thermodynamique
Solution de la série 1

Formes différentielles

Rappel

Différentielle totale :
Soit une fonction $f(x, y)$ à deux variables, sa différentielle totale est donnée par :

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

Cette expression représente la variation de f lorsque x et y varient simultanément.

Différentielle totale exacte (DTE) :
Une différentielle totale df est dite **exacte** s'il existe une fonction $f(x, y)$ telle que :

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

Avec la condition de symétrie croisée :

$$\boxed{\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}\right) = \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}\right)}$$

Dans ce cas, df ne dépend pas du chemin suivi entre deux points, mais uniquement de l'état initial et final du système (Équation d'état).

Exercice 1

$$f(x, y) = x^3 + 2xy + 4y^2$$

1. On calcule les dérivées premières :

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

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = 2x + 8y$$

Maintenant on peut écrire facilement la différentielle df :

$$\Rightarrow \qquad df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = (3x^2 + 2y)dx + (2x + 8y)dy$$

donc $$df = (3x^2 + 2y)dx + (2x + 8y)dy$$

2. Ensuite, on calcule les dérivées secondes :
   — Premièrement on calcule les dérivées secondes normales :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}(3x^2 + 2y)\right]_y = 6x$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial x}(2x + 8y)\right]_x = 8$$

   — Deuxièmement on calcule les dérivées secondes croisées :

$$\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left[\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x\right]_y = \left[\frac{\partial}{\partial x}(2x + 8y)\right]_y = 2$$

$$\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y\right]_x = \left[\frac{\partial}{\partial y}(3x^2 + 2y)\right]_x = 2$$

3. Après on compare les dérivées secondes croisées pour voir si elles sont égales. Si elles sont égales donc le théorème de Schwarz est vérifié. Donc on peut dire que df est une différentielle totale exacte (D.T.E).
   Puisque $\dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \quad \Leftrightarrow \quad df$ est une différentielle totale exacte (D.T.E).

Exercice 2

1. La différentielle de la fonction $f(x, y)$:
   On a : $$f(x, y) = \tfrac{x^2}{y} + \tfrac{x}{y^2} - 2x^3y^2$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = \frac{2x}{y} + \frac{1}{y^2} - 6x^2y^2$$

   et

$$\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x = -\frac{x^2}{y^2} - \frac{2x}{y^3} - 4x^3y$$

   Or

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

$$\Rightarrow \qquad df = \left(\tfrac{2x}{y} + \tfrac{1}{y^2} - 6x^2y^2\right) dx + \left(-\tfrac{x^2}{y^2} - \tfrac{2x}{y^3} - 4x^3y\right) dy$$

2. **Rappel** : soit la forme différentielle $\delta f = P(x, y)dx + Q(x, y)dy$, la condition nécessaire et suffisante pour que δf soit une différentielle totale (ou exacte) est :

$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$ en écrits alors : $\delta f = df$

(a) Laquelle des δf et δg est une différentielle totale ?

— Pour δf

On a

$$\delta f(x,y) = \frac{x^2}{y^2}dx - \frac{2}{3}\frac{x^3}{y^3}dy$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = -2\frac{x^2}{y^3}$$

et

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = -2\frac{x^2}{y^3}$$

On observe

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$$

Donc δf est une différentielle totale exacte ($\delta f = df$)

— Pour δg

On a

$$\delta g(x,y) = \left(\frac{x^2}{y} - 2y\right)dx - \left(\frac{x^3}{y^2} + 3x\right)dy$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x = -\frac{x^2}{y^2} - 2$$

et

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y = -\left(3\frac{x^2}{y^2} + 3\right)$$

On observe

$$\left(\frac{\partial P}{\partial y}\right)_x \neq \left(\frac{\partial Q}{\partial x}\right)_y$$

Donc δg n'est pas une différentielle totale exacte ($\delta g \neq dg$)

3. L'équation d'état $f(P,V,T) = 0 \quad \Rightarrow \quad P = P(V,T), V = V(P,T), T = T(P,V)$.

(a) Les expressions de dP et dV :

$$\begin{cases} dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \longrightarrow (E_1) \\ dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \longrightarrow (E_2) \end{cases}$$

(b) À partir de (E_1), en fixant la température T ($dT = 0$), on obtient :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV \quad \Longrightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T}$$

Ainsi :

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 1}$$

En fixant maintenant la pression P ($dP = 0$) dans (E_1), on a :

$$0 = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT$$

d'où :

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

On en déduit :

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

À V constant ($dV = 0$), (E_1) donne :

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}.$$

En combinant ces relations :

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

Démonstration

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

Deuxième méthode : (par développement des différentielles totales)

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT \quad (1)$$

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT \quad (2)$$

En remplaçant (2) dans (1) :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V dT\right] + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT$$

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T dV + \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

On regroupe les termes :

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

$$0 = \left[\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right] dT$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0$$

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

On en déduit :

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

(c) Pour une mole de gaz parfait : $PV = RT$

— $P = \frac{RT}{V} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{RT}{V^2}$

— $V = \frac{RT}{P} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{RT}{P^2}$

— $T = \frac{PV}{R} \quad \Rightarrow \quad \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{R}$

On vérifie alors :

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

Coefficients thermo-élastiques

Rappel

Les coefficients thermo-élastiques sont des paramètres physiques qui décrivent comment le volume et la pression d'un système changent en réponse à des variables d'état telles que la température et la pression. Les trois principaux sont les suivants :

— **Coefficient de dilatation isobare :**

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

— **Coefficient de compression isochore :**

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

— **Coefficient de compressibilité isotherme :**

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

Exercice 3

1. Pour n moles, l'équation d'état du gaz parfait est : $PV = nRT$

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

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

$$\chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial \frac{nRT}{P}}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{V}\frac{nRT}{P^2} = \frac{1}{P}$$

$$\text{D'où} \quad \alpha = \beta = \frac{1}{T} \quad \text{et} \quad \chi = \frac{1}{P}$$

2. L'équation d'une mole de gaz est : $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad \rightarrow \quad (1)$

(a) Expression des coefficients α et β en fonction des variables indépendantes V et T :

— Expression du coefficient $\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$

En différentiant l'équation (1) à $P = C^{te}$, on obtient :

$$-2\frac{a}{V^3}(V-b)dV + \left(P + \frac{a}{V^2}\right)dV = RdT$$

Eliminons P en remplaçant $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)$ par $\frac{RT}{V-b}$

$$\left[\frac{RT}{V-b} - 2a\frac{(V-b)}{V^3}\right]dV = RdT$$

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

$$\left(\frac{dV}{dT}\right) = \left[\frac{R}{\frac{RTV^3-2a(V-b)^2}{(V-b)V^3}}\right]$$

$$\left(\frac{dV}{dT}\right)_P = \left[\frac{R(V-b)V^3}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}\right]$$

$$\boxed{\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}}$$

— Expression du coefficient $\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$

L'équation (1) s'écrit : $P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$

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

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

(b) Expression du coefficient χ

D'après l'exercice N°2 Qst 3 (b) on a : $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$

$$\Rightarrow \quad \left(-\frac{1}{\chi V}\right)(\alpha V)\left(\frac{1}{\beta P}\right) = -1$$

$$\Rightarrow \quad \frac{\chi\beta}{\alpha} = \frac{1}{P} \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{\alpha}{\beta P}$$

Mais $\quad P\beta = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V-b} \quad \Rightarrow \quad \chi = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$

(c) A pression interne faible ($a \to 0$)

Lorsque a tend vers 0, l'équation d'état s'écrit :

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V-b) = P(V-b) = RT$$

$$\boxed{P(V-b) = RT}$$

Et α s'écrit alors :

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

On replace $(V-b)$ par $\dfrac{RT}{P}$

$$\alpha = \frac{RV^2RT}{RTPV^3}$$

$$\alpha = \frac{R}{PV}$$

$$P = \frac{R}{\alpha V}$$

On a $\chi = \dfrac{\alpha}{\beta P}$

Donc

$$\boxed{\chi = \frac{V}{R}\frac{\alpha^2}{\beta}}$$