

Module Physique 1
TD de Thermodynamique
Corrigé de la série N°1

Exercice 1 :

* δf est-elle une différentielle exacte ?

Posons : $P(x, y, z) = 2xz$; $Q(x, y, z) = 4yz$ et $R(x, y, z) = x^2 + y^2$ de sorte que
 $\delta f = P(x, y, z)dx + Q(x, y, z)dy + R(x, y, z)dz$.

δf est une différentielle exacte $\Leftrightarrow \frac{\partial P}{\partial y} = \frac{\partial Q}{\partial x}$, $\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial y}$ et $\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{\partial R}{\partial x}$

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial y} &= 0 & \frac{\partial Q}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial Q}{\partial z} &= 4y & \frac{\partial R}{\partial y} &= 2y \end{aligned}$$

On constate que $\frac{\partial Q}{\partial z} \neq \frac{\partial R}{\partial y}$, donc δf n'est pas une différentielle exacte.

* δg est-elle une différentielle exacte ?

Posons : $P'(x, y, z) = 2xz$; $Q'(x, y, z) = 2yz$ et $R'(x, y, z) = x^2 + y^2$ de sorte que
 $\delta g = P'(x, y, z)dx + Q'(x, y, z)dy + R'(x, y, z)dz$.

On a :

$$\begin{aligned} \frac{\partial P'}{\partial y} &= 0 & \frac{\partial Q'}{\partial x} &= 0 \\ \frac{\partial Q'}{\partial z} &= 2y & \frac{\partial R'}{\partial y} &= 2y \\ \frac{\partial P'}{\partial z} &= 2x & \frac{\partial R'}{\partial x} &= 2x \end{aligned}$$

Comme $\frac{\partial P'}{\partial y} = \frac{\partial Q'}{\partial x}$, $\frac{\partial Q'}{\partial z} = \frac{\partial R'}{\partial y}$ et $\frac{\partial P'}{\partial z} = \frac{\partial R'}{\partial x}$ pour tout $(x, y, z) \in \mathbb{R}^3$, δg est une différentielle exacte et $\delta g = dg$.

* Calcul de $g(x, y, z)$

On a $dg = 2xzdxdx + 2yzdy + (x^2 + y^2)dz = \frac{\partial g}{\partial x}dx + \frac{\partial g}{\partial y}dy + \frac{\partial g}{\partial z}dz$. Donc

$$\frac{\partial g}{\partial x} = 2xz, \quad \frac{\partial g}{\partial y} = 2yz \quad \text{et} \quad \frac{\partial g}{\partial z} = x^2 + y^2$$

Intégrant $\frac{\partial g}{\partial x}$ par rapport à x , à y et z constants, on obtient : $g(x, y, z) = zx^2 + \varphi(y, z)$.

D'où $\frac{\partial g}{\partial y} = 2yz = \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Rightarrow \varphi(y, z) = zy^2 + \psi(z)$. Ainsi $g(x, y, z) = zx^2 + zy^2 + \psi(z)$. Mais

$\frac{\partial g}{\partial z} = x^2 + y^2 = x^2 + y^2 + \frac{d\psi}{dz}$, donc $\frac{d\psi}{dz} = 0$, soit $\psi(z) = \text{cste}$. Finalement

$$g(x, y, z) = z(x^2 + y^2) + \text{cste}.$$

Exercice 2:

1) La différentielle dP s'écrit : $dP = \frac{R}{V-b}dT + \left(\frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2} \right) dV$. On pose

$X(V, T) = \frac{R}{V-b}$ et $Y(V, T) = \frac{2a}{V^3} - \frac{RT}{(V-b)^2}$ de sorte que la différentielle s'écrit :

$$dP = X(V, T)dT + Y(V, T)dV.$$

dP est une différentielle totale si $\left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V$. On a :

$$\left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T = -\frac{R}{(V-b)^2} \text{ et } \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V = -\frac{R}{(V-b)^2} \Rightarrow \left(\frac{\partial X}{\partial V} \right)_T = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_V.$$

Donc dP est bien une différentielle totale.

2) Les expressions des coefficients thermoélastiques s'écrivent : $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ et

$\beta = \frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V$. Le calcul de β se fait facilement à partir de l'équation d'état

$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2}$. On a $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V-b}$ (on peut aussi utiliser l'expression de dP donnée

dans la première question). D'où

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

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

Pour le coefficient α , le calcul direct à partir de l'équation d'état est fastidieux. Il est plus astucieux de voir que V est défini implicitement en fonction de (T, P) en

posant l'équation d'état sous la forme suivante : $f(V, T, P) = P - \frac{RT}{V-b} + \frac{a}{V^2} = 0$.

D'après le cours, on a : $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$. Le calcul de $\frac{\partial f}{\partial T}$ et $\frac{\partial f}{\partial V}$ donne : $\frac{\partial f}{\partial T} = -\frac{R}{V-b}$ et

$$\frac{\partial f}{\partial V} = \frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}. \quad \text{D'où} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -\frac{-\frac{R}{V-b}}{\frac{RT}{(V-b)^2} - \frac{2a}{V^3}} = \frac{RV^3(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} \quad \text{et}$$

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

On trouve aussi α à partir de $dP=0 \Rightarrow \frac{dV}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ direct

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

3) La relation liant les trois coefficients thermoélastiques se déduit facilement de l'identité remarquable liant les dérivées partielles de variables définies par une équation implicite à 3 variables, à savoir dans ce cas: $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -1$.

Cette relation permet d'écrire $V \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \frac{1}{P} \frac{1}{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V} \frac{-1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1$, soit $\alpha \frac{1}{P} \frac{1}{\beta} \chi_T = -1$,

c'est-à-dire après simplification: $\alpha = P\beta\chi_T$. Il faut remarquer que la relation précédente est tout à fait générale, que le gaz soit parfait ou non. Dans son établissement nous n'avons utilisé en fait que la forme générale de l'équation d'état des gaz $f(V,T,P)=0$ avec f qui est a priori quelconque.

Le calcul de χ_T peut se faire maintenant aisément à partir des expressions de α et β établies précédemment. On a: $\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} = \frac{(V-b)[RTV^2 - a(V-b)]}{P[RTV^3 - 2a(V-b)^2]}$. En substituant

$P = \frac{RTV^2 - a(V-b)}{(V-b)V^2}$ dans l'expression ci-dessus de χ_T , il vient

$$\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}, \text{ soit finalement: } \chi_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

Exercice 3:

On a: $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}$; $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}$ et $\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -\frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}$. D'où

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial V}}{\frac{\partial f}{\partial P}}\right) \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial T}}{\frac{\partial f}{\partial V}}\right) \left(-\frac{\frac{\partial f}{\partial P}}{\frac{\partial f}{\partial T}}\right) = -1, \text{ soit } \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$$

Exercice 4:

1) Les 102 divisions correspondent à la vapeur d'eau (100°C). La division -2 correspond à la glace fondante (0°C).

Cherchons la courbe d'étalonnage sous la forme d'une droite (car nous avons seulement deux informations). Posons l'équation thermométrique sous la forme: $\theta = an + b$ où θ est la température en °C, n le nombre de divisions lu, et a et b les deux constantes d'étalonnage. On a: $\begin{cases} 100 = a \times 102 + b \\ 0 = a \times (-2) + b \end{cases}$. On en déduit par résolution du

système des deux équations aux deux inconnues a et b , que $a = \frac{100}{104} = 0.9615$ et

$$b = 100 - \frac{100}{104} \cdot 102 = 1.923 \text{ (les résultats sont donnés avec 4 chiffres significatifs).}$$

L'équation thermométrique s'écrit alors : $\theta(^{\circ}\text{C}) = 0.9615n + 1.923$.

2) Pour $n = 29$, l'équation thermométrique donne : $\theta(^{\circ}\text{C}) = 0.9615 \times 29 + 1.923 = 29.81^{\circ}\text{C}$. En arrondissant à 3 chiffres significatifs : $\theta(^{\circ}\text{C}) = 29.8^{\circ}\text{C}$.

Exercice 5:

Une thermistance est une résistance à base d'oxyde métallique dont la valeur de la résistance varie en fonction de la température.

1) La variation de la résistance R est une fonction affine de la température θ , posons alors : $R = a\theta + b$. On a :
$$\begin{cases} 3400 = a \times 22 + b \\ 2600 = a \times 28 + b \end{cases}$$
 On en déduit :
$$\begin{cases} a = -800/6 = -133.3 \\ b = 3400 + 800 \times 22/6 = 6333 \end{cases}$$

Ce qui donne $R = -133.3\theta + 6333$. D'où pour $\theta = 26^{\circ}\text{C}$, $R_{26} = -133.3 \times 266 + 6333 = 2867\Omega$.

2) Pour $\theta = 39^{\circ}\text{C}$, on a relevé expérimentalement $R = 1600\Omega$.

D'après le modèle extrapolé, on a : $R_{39} = -133.3 \times 39 + 6333 = 1134\Omega$. La valeur trouvée par extrapolation du modèle linéaire à l'extérieur de l'intervalle où il a été établi $[22, 28]^{\circ}\text{C}$ n'est pas valide. Il y a trop d'écart, ce qui signifie qu'il y a une nonlinéarité importante du comportement de la thermistance pour $\theta \notin [22, 28]$.

Exercice 6:

1) On a : $E = a\theta + b\theta^2 = 0.2\theta - 5 \times 10^{-4}\theta^2$. On définit une échelle de température par la

relation linéaire : $\theta^* = \alpha E + \beta$. On a :
$$\begin{cases} E(\theta = 0) = 0.2 \times 0 - 5 \times 10^{-4} \times 0 = 0 \text{ mV} \\ E(\theta = 100) = 0.2 \times 100 - 5 \times 10^{-4} \times (100)^2 = 15 \text{ mV} \end{cases}$$
 Ainsi

$$\begin{cases} 0 = \alpha \times 0 + \beta \\ 100 = \alpha \times 15 + \beta \end{cases}$$
, ce qui donne : $\alpha = 20/3 = 6.667$ et $\beta = 0$. L'équation thermométrique

s'écrit alors : $\theta^* = 6.667E$.

2) Calculons l'écart $\theta - \theta^*$ en fonction de E . Pour cela calculons d'abord θ en fonction de E . On a : $E = 0.2\theta - 5 \times 10^{-4}\theta^2 \Rightarrow 5 \times 10^{-4}\theta^2 - 0.2\theta + E = 0$. C'est une équation de second degré en θ . Le discriminant est $\Delta = (0.2)^2 - 4 \times 5 \times 10^{-4}E = 10^{-2}(4 - 0.2E)$. Pour que ce discriminant soit positif $\Delta \geq 0$ il ne faut pas que E dépasse 20 mV , ce qui est vérifié

pour l'intervalle $[0, 100]^{\circ}\text{C}$. D'où $\theta_1 = \frac{0.2 - 0.1\sqrt{4 - 0.2E}}{10^{-3}} = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2E}$ ou

$\theta_2 = 200 + 100\sqrt{4 - 0.2E}$. La deuxième solution n'est pas physique : $\theta_2 \notin [0, 100]^{\circ}\text{C}$. Il faut prendre donc $\theta = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2E}$. L'écart est alors $\theta - \theta^* = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2E} - 20E/3$.

3) Posons $f(E) = \theta - \theta^* = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2E} - 20E/3$. L'écart est maximum si $f'(E) = 0$.

$$f'(E) = -100 \frac{-0.2}{2\sqrt{4-0.2E}} - 20/3 = \frac{10}{\sqrt{4-0.2E}} - 20/3. \quad \text{D'où } f'(E) = 0 \Rightarrow 4 - 0.2E = \frac{9}{4}, \quad \text{soit}$$

$$E = 20 - \frac{45}{4} = \frac{35}{4} = 8.75 \text{ mV}. \quad \text{On peut vérifier que } f''(E) = \frac{0.1}{(4-0.2E)^{3/2}} > 0. \quad \text{Donc}$$

$\theta - \theta^* = f(E)$ passe par un minimum en $E = 8.75 \text{ mV}$. Le calcul du minimum donne $f(8.715) = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2 \times 8.75} - 6.667 \times 8.75 = -8.333$. D'autre part, la fonction reste tout le temps négative sur l'intervalle $E \in [0, 15] \text{ mV}$ puisque $f(0) = 0$ et $f(15) = 0$. Donc l'écart maximum en valeur absolue s'obtient bien pour $E = 8.75 \text{ mV}$, et $\theta - \theta^* = -8.333^\circ \text{C}$. L'utilisation de l'échelle linéaire θ^* conduit par conséquent à une erreur par excès qui vaut au maximum 8.333°C .

Cette erreur n'est pas négligeable dans la pratique. Donc, l'échelle linéaire considérée ici ne suffit pas et l'équation calorimétrique à considérer est soit $\theta = 200 - 100\sqrt{4 - 0.2E}$, ou bien toute autre approximation suffisamment précise de cette expression.