Module Thermodynamique I
Filière SMP&C-S1 – TD - Série n° 1

Exercice 1

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

1) Calculer les dérivées partielles premières suivantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y ; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$$

en déduire la différentielle de f : df

2) Calculer les dérivées partielles secondes normales et croisées :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x ; \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} \text{ et } \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$$

3) Montrer que df est une différentielle totale exacte.

Exercice 2

Soit la fonction $f(x,y,z)=4x^2+3yz+xz^2$

1) Calculer les dérivées partielles premières suivantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}$$

en déduire la différentielle de f : df

2) Calculer les dérivées partielles secondes :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{x,z} ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{x,y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$$

3) Montrer que df est une différentielle totale exacte.

Exercice 3

On considère l'équation d'état d'un gaz $f(P,V,T)=0$.

1) En exprimant les différentielles dP, dV et dT montrer les relations suivantes :

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

2) Vérifier les relations précédentes pour un gaz parfait dont l'équation d'état est *PV=nRT*.

3) Soient les coefficients thermoélastiques α, β *et* χ_T d'un gaz quelconque:

a) Montrer les relations suivantes :

$$\frac{\alpha}{\chi_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \text{ et } \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$$

b) Montrer que les coefficients thermoélastiques sont liés par la relation : $\alpha = P\beta\chi_T$

c) Calculer ces coefficients pour une mole d'un gaz d'équation d'état *PV=RT*.

d) Calculer ces coefficients pour une mole d'un gaz d'un gaz d'équation :

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

N.B. : *n, a, b* et *R* sont des constantes.

Exercice 4

Le coefficient de dilatation isobare d'une substance est $\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ et son coefficient de compressibilité isotherme est $\chi_T = \frac{b}{V}$ où a et b sont des constantes.

1) Trouver l'équation d'état *f*(P, V, T) = 0 de la substance.

2) Trouver l'expression de son coefficient d'augmentation de pression isochore β.

Sachant que $V = V_0$ quand $P = P_0$ et $T = T_0$

Exercice 5

Déterminer les expressions des coefficients thermoélastiques α, β et χ_T pour les gaz suivants :

1) Gaz parfait.

2) Gaz ayant l'équation d'état $P(V - nb) = nRT$.

3) Gaz de Van der Waals $\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

N.B. : n, a, b et R sont des constantes.

Exercice 1

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

1) Calculer les dérivées partielles premières suivantes :

$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y$; $\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_x$

en déduire la différentielle de f : df

2) Calculer les dérivées partielles secondes normales et croisées :

$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_y$; $\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_x$; $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y}$ et $\frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x}$

3) Montrer que df est une différentielle totale exacte.

Module Thermodynamique I
Filière SMP&C-S1 – TD - Série n° 1
Corrections

Des petits Rappels :

- P,V,T…etc. sont des variables d'états
- f(P,T.V)=0 est une fonction d'état
- f est une fonction de C^n si elle est donc dérivable jusqu'à l'ordre n.
- df est sa forme différentielle, df est une différentielle totale exacte.
- δw est une forme différentielle, elle ne peut être une différentielle totale exacte que si les dérivées croisées de ses termes sont égales deux à deux (théorème de Schwarz), dans ce cas δw=df et la primitive de f existe.
- f est une fonction d'état, sur une transformation elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final.
- Les trois coefficients thermoélastiques :

$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$: coefficient de dilatation isobare ;

$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$: coefficient de compression isochore ;

$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$: coefficient de compressibilité isotherme.

Résolution de l'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 :

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

Donc

$$\boxed{df = \left(3x^2 + 2y\right)dx + \left(2x + 8y\right)dy}$$

2) Ensuite, on calcule les dérivées secondes :

- **Premièrement on calcule les dérivées secondes normales :**

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

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

- **Deuxièmement on calcule les dérivées secondes croisées :**

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

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

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 $\frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} \Leftrightarrow$ *df est une différentielle totale exacte* (*D.T.E*)

Exercice 2

Soit la fonction $f(x,y,z)=4x^2+3yz+xz^2$

1) Calculer les dérivées partielles premières suivantes :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} \text{ et } \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}$$

en déduire la différentielle de f : df

2) Calculer les dérivées partielles secondes :

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}\right)_{y,z} ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{x,z} ; \left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{x,y} \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} ; \frac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} ; \frac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} ; \frac{\partial^2 f}{\partial y \partial z}$$

3) Montrer que df est une différentielle totale exacte.

Résolution de l'Exercice 2

f(x,y)=4x²+3yz+xz²

1) On calcule les dérivées premières :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} = 8x + z^2 ; \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} = 3z ; \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} = 3y + 2xz$$

On les introduit dans la différentielle de df :

$$\Rightarrow df = \left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z} dx + \left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z} dy + \left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y} dz$$

Finalement on a :

$$\boxed{df = \left(8x + z^2\right)dx + \left(3z\right)dy + \left(3y + 2xz\right)dz}$$

2) On calcule les dérivées secondes :

- **Premièrement on calcule les dérivées secondes normales :**

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

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}\right)_{x,z} = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\right]_{x,z} = \left[\frac{\partial}{\partial y}\left(3z\right)\right]_{x,z} = 0$$

$$\left(\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)_{x,y} = \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\right]_{x,y} = \left[\frac{\partial}{\partial z}\left(3y + 2xz\right)\right]_{x,y} = 2x$$

- **Deuxièmement on calcule les dérivées secondes croisées :**

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\right]_{y,z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(3z\right)\right]_{y,z} = 0 \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left[\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\right]_{x,z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial y}\left(8x + z^2\right)\right]_{x,z} = 0 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial y}\left(\dfrac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\right]_{x,z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial y}(3y + 2xz)\right]_{x,z} = 3 \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = \left[\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial f}{\partial y}\right)_{x,z}\right]_{x,y} = \left[\dfrac{\partial}{\partial z}(3z)\right]_{x,y} = 3 \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \left[\dfrac{\partial}{\partial z}\left(\dfrac{\partial f}{\partial x}\right)_{y,z}\right]_{x,y} = \left[\dfrac{\partial}{\partial z}(8x + z^2)\right]_{x,y} = 2z \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial x}\left(\dfrac{\partial f}{\partial z}\right)_{x,y}\right]_{y,z} = \left[\dfrac{\partial}{\partial x}(3y + 2xz)\right]_{y,z} = 2z \end{cases}$$

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).

On constate que les dérivées croisées sont égales deux à deux comme stipule le théorème de Schwarz, c'est-à-dire :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial y} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial x} = 0 \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial y \partial z} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial z \partial y} = 3 \quad \Leftrightarrow \ df \text{ D.T.E.} \\ \dfrac{\partial^2 f}{\partial z \partial x} = \dfrac{\partial^2 f}{\partial x \partial z} = 2z \end{cases}$$

Donc ceci implique que *df* est une différentielle totale exacte (D.T.E.).

Exercice 3

On considère l'équation d'état d'un gaz *f(P,V,T)=0*.

1) En exprimant les différentielles *dP, dV* et *dT* montrer les relations suivantes :

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

2) Vérifier les relations précédentes pour un gaz parfait dont l'équation d'état est *PV=nRT*.

3) Soient les coefficients thermoélastiques α, β et χ_T d'un gaz quelconque:

a) Montrer les relations suivantes :

$$\frac{\alpha}{\chi_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$$

b) Montrer que les coefficients thermoélastiques sont liés par la relation : $\alpha = P\beta\chi_T$

c) Calculer ces coefficients pour une mole d'un gaz d'équation d'état *PV=RT*.

d) Calculer ces coefficients pour une mole d'un gaz d'un gaz d'équation :

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

N.B. : *n*, *a*, *b* et *R* sont des constantes.

Résolution de l'Exercice 3

1) Soit *f(P,V,T)=0* l'équation d'état d'un gaz ; les variables d'état dépendent les unes des autres soit explicitement ou implicitement comme il suit :

$$\Rightarrow P = P(V,T); V = V(P,T); T = T(P,V)$$

Ainsi on peut calculer les différentielles de chacune des deux variables comme :

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

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

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V dP + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV \qquad (3)$$

Ensuite on injecte l'expression (2) dans l'expression (1) $\Rightarrow$

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

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

On regroupe les termes en dP et les termes en dT, on arrive à :

$$\boxed{dP = \underbrace{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}_{terme\,1} dP + \underbrace{\left[\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\right]}_{terme\,2} dT}$$

Par identification, pourque la partie de droite soit égale à la partie de gauche, il faut que :

- **Pour le premier terme ou terme 1:**

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

Ensuite on envoie le deuxième terme à droite et on obtient :

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T}} \qquad (4)$$

Par cette règle on peut en trouver d'autres :

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

- **Le deuxième terme ou terme 2, il faut qu'il soit nul :**

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

Ensuite en balance le deuxième terme à droite de l'égalité et on lui applique la règle de l'expression (4) on a :

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

Ensuite on multiplie le dénominateur de droite avec les deux produits de gauche et on a :

$$\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1} \qquad (5)$$

de la même manière qu'avant si on injecte l'expression (3) dans l'expression (1) on aura :

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

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

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

$$\boxed{\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P = -1} \qquad (6)$$

2) Vérification pour un gaz d'équation d'état PV=nRT

Pour l'expression (4), nous avons :

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

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

On remplaçant dans l'expression (4) on trouve :

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

Pour l'expression (5), on doit d'abord calculer la dérivées partielles suivantes :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -\frac{nRT}{V^2}, \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = \frac{V}{nR} \text{ et } \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{P}$$

Ensuite en remplace toutes les dérivées partielles de l'expression (5) par leurs valeurs :

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

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

On vient de vérifier que :

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

3) Relations entre les 3 coefficients thermoélastiques:

a) Pour les relations entre les coefficients α et χ_T

- **On prend le rapport $\frac{\alpha}{\chi_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ et on remplace α et χ_T par leurs expressions :**

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

Ensuite on prend l'expression (5) ; $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V = -1$ et on tire $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{-1}{\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_V}$

Et finalement on trouve :

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

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\alpha}{\chi_T} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$$

- **Pour la relation** $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$

Pour le rapport $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial P}\right)_T$, on remplace α par son expression et on dérive :

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

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

Pour le rapport $\left(\frac{\partial \chi_T}{\partial T}\right)_P$, on remplace χ_T par son expression et on dérive :

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

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

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

Et finalement en comparant les deux résultats on trouve :

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

b) Prenant l'identité de Reech comme :

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

Calculant chaque terme en se servant des relations des coefficients thermoélastiques :

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

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

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

En remplaçant dans l'expression (5) :

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

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

$$-\frac{\alpha}{\chi_T}\frac{1}{\beta P} = -1$$

On trouve la relation entre les trois coefficients thermoélastiques : $\Rightarrow \boxed{\alpha = P\beta\chi_T}$

c) Pour le cas du gaz parfait $PV = nRT$ où n et R sont des constantes.

$V = \frac{nRT}{P}$, $P = \frac{nRT}{V}$ et $T = \frac{PV}{nR}$

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

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

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

Il faut bien retenir que pour le gaz parfait nous avons toujours : $\boxed{\alpha = \beta = \frac{1}{T}}$ et $\boxed{\chi_T = \frac{1}{P}}$

d) Pour le calcul des coefficients thermoélastiques pour un gaz dont l'équation d'état s'écrit comme :

$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$; R est une constante.

On pose *f(V ;P ;T)* égale à :

$$f(V,P,T)=\left(P+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)-RT=0$$

On commence par calculer la différentielle de f, df :

$$df=\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{P,T}dV+\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{V,T}dP+\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,P}dT=0$$

Ensuite on calcule les dérivées partielles :

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_{P,T}=-\frac{2a}{V^3}(V-b)+\left(P+\frac{a}{V^2}\right)=-\frac{2a}{V^3}(V-b)+\frac{RT}{(V-b)}=\frac{-2a(V-b)^2+RTV^3}{V^3(V-b)}$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial P}\right)_{V,T}=(V-b)$$

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_{V,P}=-R$$

Les résultats trouvés on va les injectés dans l'expression de df=0 :

$$\boxed{\left[\frac{-2a(V-b)^2+RTV^3}{V^3(V-b)}\right]dV+(V-b)dP-RdT=0} \qquad (7)$$

i) Pour le coefficient de dilation isobare α, on prend P=Cte $\Rightarrow dP=0$, et ainsi l'expression (7) devient :

$$\left[\frac{-2a(V-b)^2+RTV^3}{V^3(V-b)}\right]dV-RdT=0$$

Ensuite on tire :

$$\Rightarrow \frac{dV}{dT}=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P=\frac{RV^3(V-b)}{RTV^3-2a(V-b)^2}$$

Après on trouve l'expression de α :

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

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

ii) Pour le coefficient de compression isobare β, on prend V=Cte $\Rightarrow dV = 0$, et ainsi l'expression (7) devient :

$$\left(V-b\right)dP - RdT = 0$$

Ensuite en tire :

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{\left(V-b\right)}$$

Après on trouve l'expression de β :

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

Or d'après l'équation d'état du gaz on a pour P:

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

$$\Rightarrow \boxed{\beta = \frac{RV^2}{RTV^2 - a\left(V-b\right)} = \beta\left(T,V\right)}$$

iii) Pour le coefficient de compressibilité isotherme χ_T ,

- **<u>Méthode 1</u> : On peut le calculer soit en utilisant la relation $\alpha = P\beta\chi_T \Rightarrow \chi_T = \frac{\alpha}{P\beta}$**

Donc $\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} \Rightarrow \chi_T = \frac{\frac{RV^2\left(V-b\right)}{RTV^3 - 2a\left(V-b\right)^2}}{P\frac{RV^2}{RTV^2 - a\left(V-b\right)}}$ et d'après l'équation d'état $\left(P + \frac{a}{V^2}\right)\left(V-b\right) - RT = 0$ on a : $P = \frac{RT}{\left(V-b\right)} - \frac{a}{V^2} = \frac{RTV^2 - a\left(V-b\right)}{V^2\left(V-b\right)}$ et on va l'introduire dans l'expression de χ_T :

$$\chi_T = \frac{\alpha}{P\beta} \Rightarrow \chi_T = \frac{\dfrac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}}{\dfrac{RTV^2 - a(V-b)}{V^2(V-b)}\dfrac{RV^2}{RTV^2 - a(V-b)}} = \frac{\dfrac{RV^2(V-b)}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}}{\dfrac{RV^2}{V^2(V-b)}} = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

Donc $\boxed{\chi_T = \dfrac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} = \chi_T(T,V)}$

- **<u>Méthode 2</u> : Soit en prenant T=Cte** $\Rightarrow dT = 0$ **, et ainsi l'expression (7) devient :**

$$\left[\frac{-2a(V-b)^2 + RTV^3}{V^3(V-b)}\right]dV + (V-b)dP = 0$$

on a :

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

Ensuite on tire:

$$\Rightarrow \frac{dV}{dP} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -\frac{V^3(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

Après on trouve l'expression de χ_T :

$$\Rightarrow \chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2}$$

$$\boxed{\chi_T = \frac{V^2(V-b)^2}{RTV^3 - 2a(V-b)^2} = \chi_T(T,V)}$$

Exercice 4

Le coefficient de dilatation isobare d'une substance est $\alpha = \frac{3aT^3}{V}$ et son coefficient de compressibilité isotherme est $\chi_T = \frac{b}{V}$ où a et b sont des constantes.

1) Trouver l'équation d'état *f*(P, V, T) = 0 de la substance.

2) Trouver l'expression de son coefficient d'augmentation de pression isochore β.

Sachant que $V = V_0$ quand $P = P_0$ et $T = T_0$

Résolution de l'Exercice 4

1) Pour trouver l'équation d'état *f*(P, V, T) = 0

On a toujours $V = V(P,T)$, alors la différentielle dV s'écrit :

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

Or, selon les expressions des coefficients thermoélastiques on peut exprimer les dérivées partielles comme :

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

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

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

On introduit ce qu'on vient de trouver pour les dérivées partielles de V dans l'expression (1) de dV :

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

Or on a d'après l'énoncé de l'exercice : $\alpha = \dfrac{3aT^3}{V}$ et $\chi_T = \dfrac{b}{V}$

On remplace α et χ_T par leurs expressions dans l'expression (1) de dV et on a :

$$dV = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dT = -\chi_T V dP + \alpha V dT = -bdP + 3aT^3 dT \qquad (2)$$

On remarque que les variables sont séparées dans la différentielle, en identifiant les dérivées partielles unes à unes on peut procéder à l'intégration pour le calcul de la primitive de V, soit :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -b \Rightarrow dV = -bdP \Rightarrow V(P,T) = \int bdP = -bP + K(T) \qquad (3)$$

On prend le V trouvé et on le dérive par rapport à T en gardant P=Cste . Ensuite on l'identifie avec le deuxième terme de l'expression (2) et on intègre pour déterminer K(T).

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial K(T)}{\partial T}\right)_P = 3aT^3 \Rightarrow dK = 3aT^3 dT \Rightarrow K(T) = \int 3aT^3 dT = \frac{3}{4}aT^4 + K'$$

Finalement on introduit le résultat trouvé de $K(T)$ dans l'expression (3) et on a :

$$\boxed{V(P,T) = -bP + \frac{3}{4}aT^4 + K'} \qquad (4)$$

Pour déterminer la constante K´ , on applique le fait que lorsque $V = V_0$, $P = P_0$ et $T = T_0$, cela implique que :

$$V(P_0,T_0) = V_0 = -bP_0 + \frac{3}{4}aT_0^4 + K'$$

Ensuite on déduit K' :

$$\boxed{K' = bP_0 - \frac{3}{4}aT_0^4 + V_0}$$

Et on introduit le résultat trouvé dans l'expression (4) de V :

$$V(P,T) = -bP + \frac{3}{4}aT^4 + K' = -bP + \frac{3}{4}aT^4 + bP_0 - \frac{3}{4}aT_0^4 + V_0$$

Finalement on réécrit l'équation d'état comme :

$$\boxed{V(P,T) = -b\left(P - P_0\right) + \frac{3}{4}a\left(T^4 - T_0^4\right) + V_0}$$

Ou comme :

$$\boxed{f(P,V,T) = b\left(P - P_0\right) + \left(V - V_0\right) - \frac{3}{4}a\left(T^4 - T_0^4\right) = 0}$$

2) Pour trouver l'expression de β, on prend la relation entre les trois coefficients thermoélastiques qui s'écrit :

$$\beta = \frac{\alpha}{P\chi_T}$$

Et on remplace α et χ_T par leurs expressions : $\alpha = \dfrac{3aT^3}{V}$ et $\chi_T = \dfrac{b}{V}$

$$\beta = \frac{\alpha}{P\chi_T} = \frac{\frac{3aT^3}{V}}{P\frac{b}{V}} = \frac{3aT^3}{Pb}$$

$$\boxed{\beta = \frac{3aT^3}{Pb}}$$

Exercice 5

Déterminer les expressions des coefficients thermoélastiques α, β et χ_T pour les gaz suivants :

1) Gaz parfait.

2) Gaz ayant l'équation d'état $P\left(V-nb\right)=nRT$.

3) Gaz de Van der Waals $\left(P+\dfrac{n^2a}{V^2}\right)\left(V-nb\right)=nRT$

N.B.: n, a, b et R sont des constantes.

Résolution de l'Exercice 5

1) L'équation d'état d'un gaz parfait s'écrit : $PV = nRT$ **, le gaz parfait un système bivariant, deux variables intensives suffisent pour faire son étude : et on pourra toujours exprimer une variable en fonction des deux autres :**

$$V = \frac{nRT}{P}, \; P = \frac{nRT}{V} \text{ et } T = \frac{PV}{nR}$$

Selon les définitions des coefficients thermoélastiques, il vient :

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

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

Et finalement

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P^2V} = \frac{1}{P}\frac{nRT}{VP} = \frac{1}{P}\frac{nRT}{nRT} = \frac{1}{P} \Rightarrow \boxed{\chi_T = \frac{1}{P} = \chi_T(P)}$$

2) Pour le gaz dont l'équation d'état est $P(V - nb) = nRT$ **, avec n, R et b sont des constantes.**

on peut toujours expliciter V, P et T:

$$V = \frac{nRT}{P} + nb, \; P = \frac{nRT}{(V - nb)} \text{ et } T = \frac{P(V - nb)}{nR}$$

Selon les définitions des coefficients thermoélastiques, il vient :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nR}{PV} = \alpha(P,V) \Rightarrow \alpha = \frac{nR}{PV} = \frac{nR}{\frac{nRT}{(V-nb)}V} = \frac{1}{T} - \frac{nb}{VT} \Rightarrow \boxed{\alpha = \frac{1}{T} - \frac{nb}{VT} = \frac{1}{T}\left(1 - \frac{nb}{V}\right) = \alpha(T,V)}$$

$$\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{nR}{P(V - nb)} = \beta(P,V) \Rightarrow \beta = \frac{nR}{P(V - nb)} = \frac{1}{\frac{P(V - nb)}{nR}} = \frac{1}{T} \Rightarrow \boxed{\beta = \frac{1}{T} = \beta(T)}$$

Et finalement

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{nRT}{P^2V} = \frac{P(V - nb)}{P^2V} = \frac{V - nb}{PV} = \frac{1}{P} - \frac{nb}{PV} \Rightarrow \boxed{\chi_T = \frac{1}{P} - \frac{nb}{PV} = \frac{1}{P}\left(1 - \frac{nb}{V}\right) = \chi_T(P,V)}$$

ou en remplaçant $P = \dfrac{nRT}{(V-nb)}$ on aura $\boxed{\chi_T = \dfrac{1}{T}\dfrac{(V-nb)^2}{nRV} = \chi_T(T,V)}$

3) Gaz de Van der Waals dont l'équation d'état s'écrit : $\left(P + \dfrac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb) = nRT$

Dans ce cas on peut toujours expliciter P et T, cependant V ne dépend qu'implicitement des autres variables :

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2},\ T = \frac{1}{nR}\left[\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V-nb)\right],\ V = V(T,P) \quad \text{implicite}$$

Selon les définitions des coefficients thermoélastiques, il vient :

- **Pour le calcul du coefficient de β ; V=Cste**

<u>Méthode 1 :</u>

Dérivant l'équation d'état V=cste, on a : $dP(V-nb) = nRdT$, on tire :

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

Ensuite on introduit le résultat dans l'expression de β comme il suit :

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

L'expression de $\beta(P,V)$:

$$\boxed{\beta = \frac{nR}{P(V-nb)} = \beta(P,V)}$$

<u>Méthode 2 :</u>

On exprime P à partir de l'équation d'état et on aura :

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2}$$

Ensuite on remplace P dans l'expression β de là-dessus :

$$\beta = \frac{1}{\left(\frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2a}{V^2}\right)} \frac{nR}{(V-nb)} = \frac{nRV^2}{nRTV^2 - n^2a(V-nb)}$$

Finalement l'expression de $\beta(T,V)$ s'exprime comme :

$$\boxed{\beta = \frac{nRV^2}{nRTV^2 - n^2a(V-nb)} = \beta(T,V)}$$

- **Pour le calcul du coefficient de χ_T ; T=Cste**

<u>Méthode 1 :</u>

Dérivant l'équation d'état T=cste, on a : $(V-nb)dP + \left[\left(-\frac{2n^2a}{V^3}\right)(V-nb) + \left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)\right]dV = 0$:

$$(V-nb)dP + \left[\left(-\frac{2n^2a}{V^3}\right)(V-nb) + \left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)\right]dV = 0$$

$$(V-nb)dP + \left[\left(-\frac{2n^2a}{V^3}\right)(V-nb) + \frac{nRT}{(V-nb)}\right]dV = 0$$

$$(V-nb)dP + \frac{nRTV^3 - 2n^2a(V-nb)^2}{(V-nb)V^3}dV = 0$$

Après quelques arrangements on tire l'expression de :

$$\frac{dV}{dP} = -\frac{(V-nb)^2V^3}{nRTV^3 - 2n^2a(V-nb)^2}$$

Ensuite on introduit le résultat dans l'expression de χ_T comme il suit :

$$\chi_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{(V-nb)^2V^2}{nRTV^3 - 2n^2a(V-nb)^2}$$

Donc on a en fin :

$$\boxed{\chi_T = \frac{(V-nb)^2V^2}{nRTV^3 - 2n^2a(V-nb)^2} = \chi_T(T,V)}$$

<u>Méthode 2 :</u>

On fait un petit arrangement pour mettre l'expression sous la forme suivante :

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

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

On prend l'expression de P(V,T) tirée de l'équation d'état :

$$P = \frac{nRT}{(V-nb)} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

On dérive P par rapport au volume :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-nRT}{(V-nb)^2} + \frac{2an^2}{V^3} = \frac{2an^2(V-nb)^2 - nRTV^3}{V^3(V-nb)^2}$$

On réduit au même dénominateur et on a :

$$\frac{1}{\chi_T} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{nRTV^3 - 2an^2(V-nb)^2}{V^2(V-nb)^2}$$

Après on tire :

$$\boxed{\chi_T = \frac{V^2(V-nb)^2}{nRTV^3 - 2an^2(V-nb)^2} = \chi_T(T,V)}$$

Méthode 3:

On va remplacer $\frac{nRT}{(V-nb)} = P + \frac{n^2 a}{V^2}$ on obtient de l'équation d'état dans la dérivée $\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T$ et on a :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-P - \frac{n^2 a}{V^2}}{V-nb} + \frac{2an^2}{V^3} = \frac{-P - \frac{n^2 a}{V^2}}{V-nb} + \frac{\frac{2an^2}{V^3}(V-nb)}{V-nb} = \frac{-P - \frac{n^2 a}{V^2} + \frac{2an^2}{V^2} - \frac{2abn^3}{V^3}}{V-nb}$$

Ensuite on réduit au même dénominateur et on a :

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = \frac{-P+\frac{an^2}{V^2}-\frac{2abn^3}{V^3}}{V-nb}$$

Ensuite on introduit le résultat trouvé dans l'expression de χ_T pour avoir :

$$\frac{1}{\chi_T} = -V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = -V\left(\frac{-P+\frac{an^2}{V^2}-\frac{2abn^3}{V^3}}{V-nb}\right) = \frac{P-\frac{an^2}{V^2}+\frac{2abn^3}{V^3}}{1-\frac{nb}{V}}$$

$$\boxed{\chi_T = \frac{1-\frac{nb}{V}}{P-\frac{an^2}{V^2}+\frac{2abn^3}{V^3}} = \chi_T(P,V)}$$

Après on obtient l'expression $\chi_T(P,V)$ ou $\chi_T(T,V)$ comme il suit:

- **Pour le calcul du coefficient de α ; P=Cste**

<u>Première méthode :</u>

Dérivant l'équation d'état, on obtient :

$$\left[\left(-\frac{2n^2a}{V^3}\right)(V-nb)+\left(P+\frac{n^2a}{V^2}\right)\right]dV = nRdT$$

On prend $P+\frac{n^2a}{V^2} = \frac{nRT}{(V-nb)}$ et on la remplace dans l'équation dessus :

$$\left[\left(-\frac{2n^2a}{V^3}\right)(V-nb)+\frac{nRT}{(V-nb)}\right]dV = nRdT$$

$$\frac{nRTV^3-2n^2a(V-nb)^2}{(V-nb)V^3}dV = nRdT$$

Ensuite on tire :

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRV^3(V-nb)}{nRTV^3-2n^2a(V-nb)^2}$$

Après on introduit le résultat trouvé dans l'expression de α :

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = \frac{nRV^2\left(V-nb\right)}{nRTV^3 - 2n^2a\left(V-nb\right)^2}$$

Finalement $\alpha(T,V)$

$$\boxed{\alpha = \frac{nRV^2\left(V-nb\right)}{nRTV^3 - 2n^2a\left(V-nb\right)^2} = \alpha(T,V)}$$

Deuxième méthode :

De la même manière on peut utiliser la relation entre les trois coefficients thermoélastiques: $\alpha = P\beta\chi_T$, en plus des expressions de β et χ_T en fonction de P et V comme :

$$\alpha = P\frac{nR}{P\left(V-nb\right)}\frac{V-nb}{\left(P - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2abn^3}{V^3}\right)V} = \frac{nR}{\left(P - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2abn^3}{V^3}\right)V}$$

Après un petit réarrangement on a $\alpha(P,V)$:

$$\boxed{\alpha = \frac{\frac{nR}{V}}{P - \frac{an^2}{V^2} + \frac{2abn^3}{V^3}} = \alpha(P,V)}$$
