Fonctions thermodynamiques – Coefficients calorimétriques et thermoélastiques

P1 – Chapitre 4

I. Des fonctions thermodynamiques

Nom	Définition	Formule	Maxwell
Energie		$\boxed{dU = TdS - PdV}$	$\left(\frac{\partial P}{\partial S}\right)_V = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S$
Enthalpie	$\boxed{H = U + PV}$	$dH = TdS + VdP$	$\left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P$
Energie libre	$\boxed{F = U - TS}$	$dF = -PdV - SdT$	$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$
Enthalpie libre	$\boxed{G = H - TS}$	$dG = VdP - SdT$	$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$

II. Systèmes élémentaires soumis uniquement à des forces de pression

1. Coefficients calorimétriques

dS	$\boxed{dS = \frac{C_v}{T}\,dT + \frac{\ell}{T}\,dV}$	$\boxed{dS = \frac{C_p}{T}\,dT + \frac{h}{T}\,dP}$
Coefficients calorimétriques	$C_v = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$ $\quad \ell = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$	$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P$ $\quad h = T\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T$
Rapports	$C_v = m_\Sigma c_v = nC_{mv}$ C_v : capacité thermique à V constant	$C_p = m_\Sigma c_p = nC_{mp}$ C_p : capacité thermique à P constant
Energie / Enthalpie	$dU = C_v\,dT + (\ell - P)\,dV$	$dH = C_p\,dT + (h + V)\,dP$
Relations diverses	$\boxed{C_p - C_v = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}$ Relation de Mayer $\boxed{\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -1}$	

2. Coefficients thermoélastiques

$\frac{dV}{V}$	$\boxed{\frac{dV}{V} = \alpha\,dT - \chi\,dP}$
Coefficients thermoélastiques	$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$ $\quad \chi = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$ $\quad \boxed{\beta = \frac{1}{P}\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V}$
Relation	$\boxed{\alpha = P\beta\chi}$

3. Corps indilatables et incompressibles

indilatable $\Leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \Leftrightarrow \alpha = 0$

incompressible $\Leftrightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0 \Leftrightarrow \chi = 0$

indilatable et incompressible : $dU = C\,dT \qquad C_v = C_p = C$

III. Systèmes filiformes élastiques soumis à des forces de traction

Coefficients calorimétriques	Coefficients thermoélastiques
$\boxed{dS = \frac{C_f}{T}\, dT + \frac{h}{T}\, df}$	$\boxed{\frac{dL}{L} = \lambda\, dT + \frac{1}{sE}\, df}$
$C_f = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_f \qquad h = T\left(\frac{\partial S}{\partial f}\right)_T = T\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f$	$\lambda = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_f \qquad \frac{1}{sE} = \frac{1}{L}\left(\frac{\partial L}{\partial f}\right)_T \qquad \boxed{E = \frac{L}{S}\left(\frac{\partial f}{\partial L}\right)_T}$ module de Young

IV. Applications

1. Détermination de l'équation d'état d'un système

- On détermine expérimentalement α et χ.
- On intègre $\frac{dV}{V} = d\ln V$ et on obtient l'équation d'état

2. Le gaz parfait

$$C_{mp} - C_{mv} = R \qquad \alpha = \frac{1}{T} \qquad \chi = \frac{1}{P}$$

$$\boxed{H = C_p T + \text{cst}}$$