

Fonctions thermodynamiques – Coefficients calorimétriques et thermoélastiques

P1 – Chapitre 4

I. Des fonctions thermodynamiques

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

II. Systèmes élémentaires soumis uniquement à des forces de pression

1. Coefficients calorimétriques

dS	$dS = \frac{C_v}{T} dT + \frac{\ell}{T} dV$	$dS = \frac{C_p}{T} dT + \frac{h}{T} dP$
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	$C_v = m_\Sigma c_v = n C_{mv}$ C_v : capacité thermique à V constant	$C_p = m_\Sigma c_p = n C_{mp}$ 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	$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$ $\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -1$	Relation de Mayer

2. Coefficients thermoélastiques

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

3. Corps indilatables et incompressibles

$$\begin{array}{lcl} \text{indilatable} & \Leftrightarrow & \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = 0 \Leftrightarrow \alpha = 0 \\ \text{incompressible} & \Leftrightarrow & \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = 0 \Leftrightarrow \chi = 0 \end{array}$$

$$\text{indilatable et incompressible : } dU = C dT \quad C_v = C_p = C$$

Fonctions thermodynamiques – Coefficients calorimétriques et thermoélastiques

P1 – Chapitre 4

III. Systèmes filiformes élastiques soumis à des forces de traction

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

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

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