

Exemple de calcul des Coefficients calorimétriques

Soit une mole d'un fluide réel subissant une transformation infinitésimale réversible.

1) En considérant à la fois les différentielles, dU et dS de l'énergie interne et de l'entropie, comme des différentielles totales exactes, **établir l'expression** du coefficient calorimétrique l .

2) En déduire la valeur de l pour un gaz parfait.

a) Premier principe :

$$dU = \delta Q + \delta W = c_V dT + l dV - P dV = c_V dT + (l - P) dV ;$$

$$U \text{ est une fonction d'état, } dU \text{ (d.t.e)} \Rightarrow : \quad \frac{\partial(l-P)}{\partial T} = \frac{\partial c_V}{\partial V}, \quad (1).$$

b) Second principe : $dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{c_V}{T} dT + \frac{l}{T} dV$; S est une fonction d'état, dS (d.t.e)

$$\Rightarrow : \quad \frac{\partial(l/T)}{\partial T} = \frac{\partial(c_V/T)}{\partial V}, \quad (2).$$

A partir de (1), on a : $\frac{\partial(l)}{\partial T} - \frac{\partial(P)}{\partial T} = \frac{\partial c_V}{\partial V}$, (3) et à partir de (2), on a :

$$\frac{\partial\left(\frac{l}{T}\right)}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial(l)}{\partial T} - l \cdot \frac{1}{T^2}, \text{ d'une part,}$$

$$\text{et } \frac{\partial(c_V/T)}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial(c_V)}{\partial V} + c_V \frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial V} = \frac{1}{T} \frac{\partial(c_V)}{\partial V}, \text{ d'autre part,}$$

car, $\frac{\partial\left(\frac{1}{T}\right)}{\partial V} = 0$; (T et V étant les variables indépendantes de δQ). Ce qui implique que :

$$\frac{1}{T} \frac{\partial(l)}{\partial T} - l \cdot \frac{1}{T^2} = \frac{1}{T} \frac{\partial(c_V)}{\partial V} \text{ soit : } \frac{\partial(l)}{\partial T} - l \cdot \frac{1}{T} = \frac{\partial c_V}{\partial V}, \quad (4). \text{ Comme } (4) = (3), \text{ on a donc :}$$

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

2) Pour un gaz parfait, l'équation d'état, pour une mole, s'écrit :

$$PV = RT, \Rightarrow \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \frac{P}{T} \Rightarrow l = P$$