

## Chapitre 9– Exercice 2

### Coefficients calorimétriques en fonction de Z

Comme  $Z = pV/(RT)$ ,  $V$  étant le volume molaire, il vient, en différenciant  $\ln Z$  :

$$\ln Z = \ln p + \ln V - \ln R - \ln T \quad \text{d'où} \quad \frac{dZ}{Z} = \frac{dp}{p} + \frac{dV}{V} - \frac{dT}{T}$$

On en tire l'expression suivante de la différentielle  $dZ$  :

$$dZ = \frac{Z}{p} dp + \frac{Z}{V} dV - \frac{Z}{T} dT$$

Il en résulte que :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p = \frac{Z}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{Z}{T} = \frac{p}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - \frac{Z}{T} \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{RZ}{p} + \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial T}\right)_p$$

De même :

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T = \frac{Z}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{Z}{p} = \frac{p}{RT} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \frac{Z}{p} \quad \text{d'où} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{ZRT}{p^2} + \frac{RT}{p} \left(\frac{\partial Z}{\partial p}\right)_T$$

Comme (cf. annexe 1) :

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -1 \quad \text{alors} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{Z/T + (\partial Z/\partial T)_p}{Z/p - (\partial Z/\partial p)_T}$$