

L'ARMOIRE THERMODYNAMIQUE

Les gaz parfaits (si grandeurs massiques indiquées savoir réécrire pour n moles)

$du = c_v dT$ $dh = c_p dT$ c_v et c_p étant les capacités thermiques massiques à volume et à pression constant(e)s

$c_v = \frac{R}{M(\gamma-1)}$ $c_p = \frac{\gamma R}{M(\gamma-1)}$ où $\gamma = \frac{c_p}{c_v}$ est le coefficient de Laplace et M la masse molaire

$ds = c_v \frac{dT}{T} + \frac{R}{M} \frac{dv}{v} = c_p \frac{dT}{T} - \frac{R}{M} \frac{dP}{P}$ ne pas connaître redonné

Lorsque le gaz subit une transformation adiabatique réversible (isentropique) $Pv^\gamma = cste$ (savoir réécrire la relation avec (T,P) et (T v))

Pour un gaz parfait monoatomique les **capacités thermiques molaires** sont : $C_{vm} = \frac{3}{2} R$ et $C_{pm} = \frac{5}{2} R$

Pour un gaz parfait diatomique les **capacités thermiques molaires** sont : $C_{vm} = \frac{5}{2} R$ et $C_{pm} = \frac{7}{2} R$

Phase condensée (solide ou liquide) indilatable et incompressible

$du = dh = c dT$ Où c est la capacité thermique massique

$ds = c \frac{dT}{T}$ ne pas connaître redonné

Changement d'état : se fait à température et pression constante pour un corps pur Les enthalpies de changement d'état dépendent de la pression (resp de la température) du changement d'état

Titre massique en vapeur $x = \frac{\text{masse de vapeur}}{\text{masse totale}}$ Titre massique en liquide $1 - x = \frac{\text{masse de liquide}}{\text{masse totale}}$

Pour un mélange liquide vapeur dont le titre massique en vapeur passe de x_1 à x_2 à T_{vap} :

$\Delta h = (x_2 - x_1) \Delta_{vap} h(T_{vap})$ $\Delta s = (x_2 - x_1) \frac{\Delta_{vap} h(T_{vap})}{T_{vap}}$ où $\Delta_{vap} h(T_{vap})$ est l'enthalpie massique de

vaporisation à T_{vap} et $P_{sat}(T_{vap})$ (pression de vapeur saturante à la température de vaporisation T_{vap} .

De même pour un mélange solide liquide dont le titre massique en liquide passe de x_1 à x_2 à T_{fus} :

$\Delta h = (x_2 - x_1) \Delta_{fus} h$ $\Delta s = (x_2 - x_1) \frac{\Delta_{fus} h(T_{fus})}{T_{fus}}$ où $\Delta_{fus} h(T_{fus})$ est l'enthalpie massique de fusion à T_{fus}

T_{fus} .

Enthalpie et entropie massiques d'un mélange liquide- vapeur de titre massique en vapeur x à température T_1 et pression P_1

$h = (1-x) h_l(T_1) + x h_v(T_1)$ $s = (1-x) s_l(T_1) + x s_v(T_1)$

où $h_l(T_1)$ et $h_v(T_1)$ sont les enthalpies massiques du liquide saturant et la vapeur saturante à T_1 et $s_l(T_1)$ et $s_v(T_1)$ sont les entropies massiques du liquide saturant et la vapeur saturante à T_1

Premier principe de la thermodynamique pour un système fermé

Pour un **système fermé** : $dU + dE_m = \delta W_{reçu} + \delta Q_{reçue}$ U fonction d'état extensive

Pour une transformation non infinitésimale $\Delta U + \Delta E_m = W_{reçu} + Q_{reçue}$

Pour un système ne recevant que du travail des forces de pression, dont l'énergie mécanique reste constante et subissant une **transformation isochore** : $\Delta U = Q$.

Travail des forces de pression : $\delta W = -P_{ext} dV$ où P_{ext} représente la force par unité de surface exercée par l'extérieur sur le système .

Dans le cas d'une transformation réversible $\delta W = -P dV$

Fonction enthalpie (J) .

$H = U + PV$ fonction d'état extensive

Pour un système ne recevant que du travail des forces de pression, dont l'énergie mécanique reste constante et subissant une

transformation isobare : $\Delta H = Q_{reçue}$

Pour une réaction chimique à (T,P) cstes : $\Delta H = Q_{reçue} = \xi_f \Delta_r H^\circ$ où $\Delta_r H^\circ$ est l'enthalpie standard de réaction et ξ_f l'avancement de la réaction dans l'état final .

Second principe pour un système fermé

$$dS = \delta S_e + \delta S_{crée} \quad S \text{ fonction d'état extensive}$$

δS_e est liée aux échanges entre le système et le milieu extérieur : entropie d'échange .

$\delta S_{crée}$ est liée aux modifications internes du système : création d'entropie .

Pour un processus irréversible $\delta S_e = \sum \frac{\delta Q_i}{T_{si}} \quad \delta S_{crée} > 0 \quad \delta Q_i = \text{énergie thermique reçue par le système de la part d'un thermostat de température } T_{si} .$

Pour un processus réversible $\delta S_e = \frac{\delta Q_{rev}}{T}$ avec T température du système $\delta S_{crée} = 0$

Pour une transformation non infinitésimale $\Delta S = S_e + S_{crée}$

Premier principe pour un fluide en écoulement stationnaire (premier principe industriel)

Système avec une entrée et une sortie :

$$\Delta \left(h + \frac{1}{2} v^2 + g z \right) = w_i + q \quad \text{avec } w_i \text{ le travail indiqué massique reçu et } q \text{ l'énergie thermique massique reçue}$$

Cette relation peut s'écrire de façon équivalente en faisant intervenir les puissances sachant que

$$P_i = D_m w_i \quad \text{et} \quad P_{th} = D_m q \quad \text{où } D_m \text{ est le débit massique du fluide (conservatif en régime stationnaire)}$$

on peut écrire le bilan de puissance suivant : $D_m \Delta \left(h + \frac{1}{2} v^2 + g z \right) = P_i + P_{th}$

Système à plusieurs entrées et sorties, il faut utiliser le bilan en puissance qui fait intervenir les débits sur les différentes entrées et sorties :

$$\sum_{\text{sorties } j} D_{m,j} (h_j + e_{c,j} + e_{p,j}) - \sum_{\text{entrées } k} D_{m,k} (h_k + e_{c,k} + e_{p,k}) = P_i + P_{th}$$

Second principe pour un fluide en écoulement stationnaire

Pour un système avec une entrée et une sortie :

$\Delta s = s_{ech} + s_{crée}$ avec $s_{ech} = \sum_{\text{thermostat } i} \frac{q_i}{T_{si}}$ où q_i est l'énergie thermique massique reçue par le système de la partie du thermostat i de température T_{si} et $s_{crée} > 0$ pour une transformation irréversible et $s_{crée} = 0$ pour une transformation réversible

On peut également écrire le bilan d'entropie par seconde :

$$D_m \Delta s = \sigma_{ech} + \sigma_{crée}$$

avec $\sigma_{ech} = \sum_{\text{thermostat } i} \frac{P_{thi}}{T_{si}}$ où P_{thi} est la puissance thermique reçue par le système de la partie du thermostat i de température T_{si}

et $\sigma_{crée}$ entropie créée par seconde qui est telle que $\sigma_{crée} > 0$ pour une transformation irréversible et $\sigma_{crée} = 0$ pour une transformation réversible

Pour un système avec plusieurs entrées et sorties :

$$\sum_{\text{sorties } j} D_{m,j} (s_j) - \sum_{\text{entrées } k} D_{m,k} (s_k) = \sum_{\text{thermostats } i} \frac{P_{thi}}{T_{si}} + \sigma_{crée}$$

Efficacités des machines thermiques dithermes

Moteur : $e_M = \frac{\text{travail fourni à l'extérieur}}{\text{énergie thermique reçue}} \quad \text{PAC : } e_{PAC} = \frac{\text{énergie thermique fournie à la SC}}{\text{travail reçu}}$

Frigo : $e_{frigo} = \frac{\text{énergie thermique prélevée à la SF}}{\text{travail reçu}}$ ces définitions peuvent également être données avec des puissances

Lorsque le fluide est dans un **système fermé** : on écrit les premier et second principes sur un cycle . Si les sources ont des températures variables, on travaille avec des cycles élémentaires et on écrit la variation d'enthalpie élémentaire des sources .

Diagramme (P,T) d'un corps pur

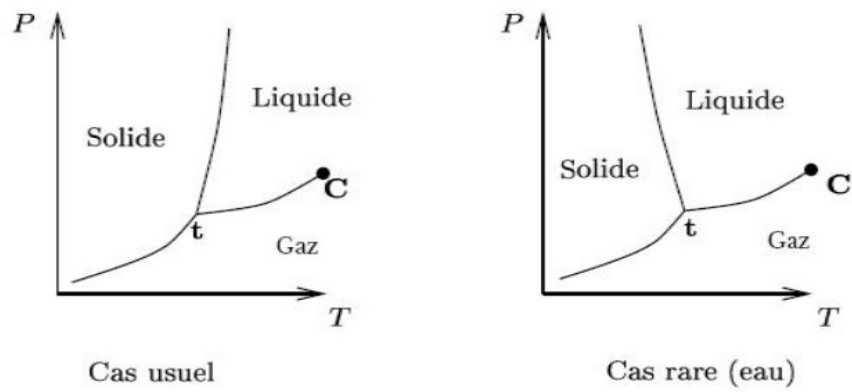


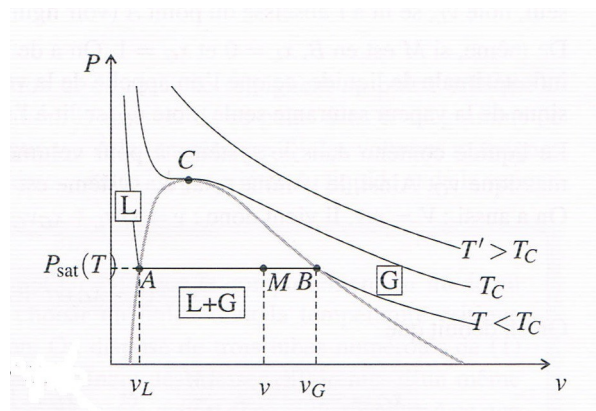
Figure 2

t = point triple (coexistence des trois phases)

sur les lignes : équilibres entre les deux phases situées de part et d'autre de celle-ci

C point critique : état fluide au delà de ce point

Diagramme de Clapeyron (Watt) pour l'équilibre liquide vapeur .



Dans la partie liquide les isothermes sont quasi-verticales

Diagramme enthalpique (P (ech log), h)

