

THERMODYNAMIQUE ET TRANSFERTS THERMIQUES

Evaluation :

- 15% note examen TP
- 85% note controle terminal CT (Ecrit 2h00)

Seconde session:

- la note TP est conservee (15%) -> PAS DE RATRAPAGE
- le second ecrit remplace la note du premier (85%).
- Il n'y a plus d'inscription à la 2eme session.

Absences :

- En cas d'absence à la 1ere session (justifiée ou non): note = 0.
- En cas d'absence à la 2ème session : on conserve sa note de 1ere session.
- En cas d'absence aux 2 sessions : l'étudiant est dit "defaillant" (DEF) et il ne peut avoir son semestre (car il lui manque une UE).
- Absence à l'examen TP = DEF \Rightarrow Si absence justifiée voir d'urgence les enseignants pour organiser un examen de TP de rattrapage (autrement DEF, même si bons résultats aux écrits).

Thermodynamique

Cours 6

- **III. Transformations thermodynamiques**

...

- *Loi de Gay-Lussac*
- *Enthalpie*

- **IV. Systèmes ouverts**

- *Définitions.*
- *Notion de bilan*
- *Régime stationnaire*
- *Bilan en régime stationnaire*
- *Propriétés spécifiques*

Loi de Gay-Lussac

1802 : volume d'un gaz idéal en fonction de T à

$$p=\text{cte} \\ V(t) = V_0 (1 + \alpha t) \quad \text{avec} \quad \alpha = 1 / 273,15 \text{ K}^{-1}$$

t : température en °C

V_0 : le volume du gaz à 0 °C

α : coefficient de dilatation
isobare

$$\left. \begin{array}{l} \text{Si } T = 273,15 \text{ K (t = 0 C)} \quad V_0 = \frac{nR}{P} T_0 \\ \text{Si } T \text{ arbitraire} \quad V(T) = \frac{nR}{P} T \end{array} \right\} V(T) - V_0 = \frac{nR}{P} (T - T_0)$$

$$\Rightarrow \frac{V(T) - V_0}{V_0} = \frac{1}{T_0} (T - T_0) \Rightarrow \left(\alpha \equiv \frac{1}{T_0} \right) \Rightarrow V(T) - V_0 = V_0 \alpha (T - T_0)$$

$$\Rightarrow V(T) = V_0 (1 + \alpha (T - T_0)) \quad \text{mais } T - T_0 = t \Rightarrow V(t) = V_0 (1 + \alpha t)$$

Enthalpie

$$H \equiv U + pV$$

Enthalpie du gaz parfait :

$$dH = dU + d(pV) = n c_v dT + nRdT = n(c_v + R) dT = n c_p dT$$

$$dH = n c_p dT$$

- Pour un gaz parfait H ne dépend que de la température
- $H = f(T) \Rightarrow H$ est une fonction d'état.

$$\Delta H = n \int_{T_1}^{T_2} c_p dT$$

Enthalpie spécifique (massique ou molaire): enthalpie par unité de masse ou de mole

$$\begin{aligned} H = U + pV &= M h_m = M (u_m + p v_m) \\ &= n h_n = n (u_n + p v_n) \end{aligned}$$

Enthalpie. Transformation de phase à $p=\text{cte}$

Fusion, évaporation, par exemple.

Il y a en général un changement de volume de la matière \Rightarrow

Il y a un travail associé :

$$W = -p(V_2 - V_1)$$

$$\Delta U = Q - p(V_2 - V_1) \quad \Rightarrow U_2 - U_1 = Q - p(V_2 - V_1)$$

$$\Rightarrow Q = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) \quad \Rightarrow Q = H_2 - H_1 = \Delta H$$

La chaleur échangée lors d'une transformation de phase à $p=\text{cte}$ est la différence d'enthalpie entre phases.

IV. SYSTEMES OUVERTS

Système fermé : système que n'échange pas de matière avec le milieu extérieur (**n=cte**).

Ce sont les systèmes que nous avons étudié jusqu'à présent.

Système ouvert : système que peut échanger de la matière avec le milieu extérieur.

Le premier principe de la thermodynamique reste toujours valable.

Il établie la conservation de l'énergie.

Notion de bilan

Pour les échanges de matière, nous écrirons le principe de conservation de la masse en forme de **bilan de masse** :

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Variation du} \\ \text{contenu du} \\ \text{système} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{Entrée} \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \text{Sortie} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Production} \\ \text{sur} \\ \text{place} \\ \hline \end{array} - \begin{array}{|c|} \hline \text{Consommation} \\ \text{sur} \\ \text{place} \\ \hline \end{array}$$

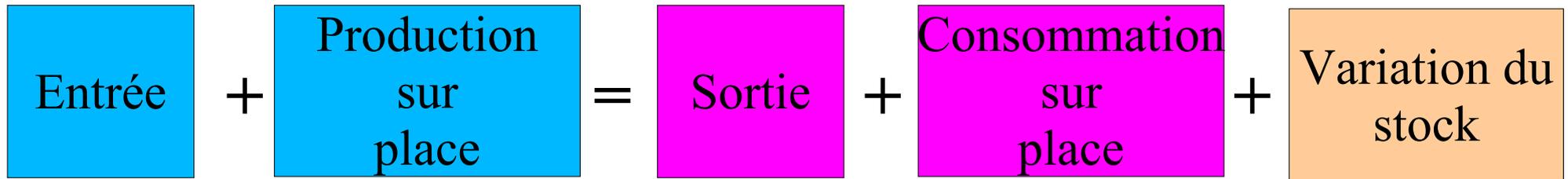
(Variation du stock)

NOTE IMPORTANTE : Ici **tous les termes sont positifs** contrairement aux bilans d'énergie dans le premier principe.

Il s'agit de la convention de génie de procédés par opposition à la convention thermodynamique.

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{Entrée} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Production} \\ \text{sur} \\ \text{place} \\ \hline \end{array} = \begin{array}{|c|} \hline \text{Sortie} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Consommation} \\ \text{sur} \\ \text{place} \\ \hline \end{array} + \begin{array}{|c|} \hline \text{Variation du} \\ \text{stock} \\ \hline \end{array}$$

Bilan de matière



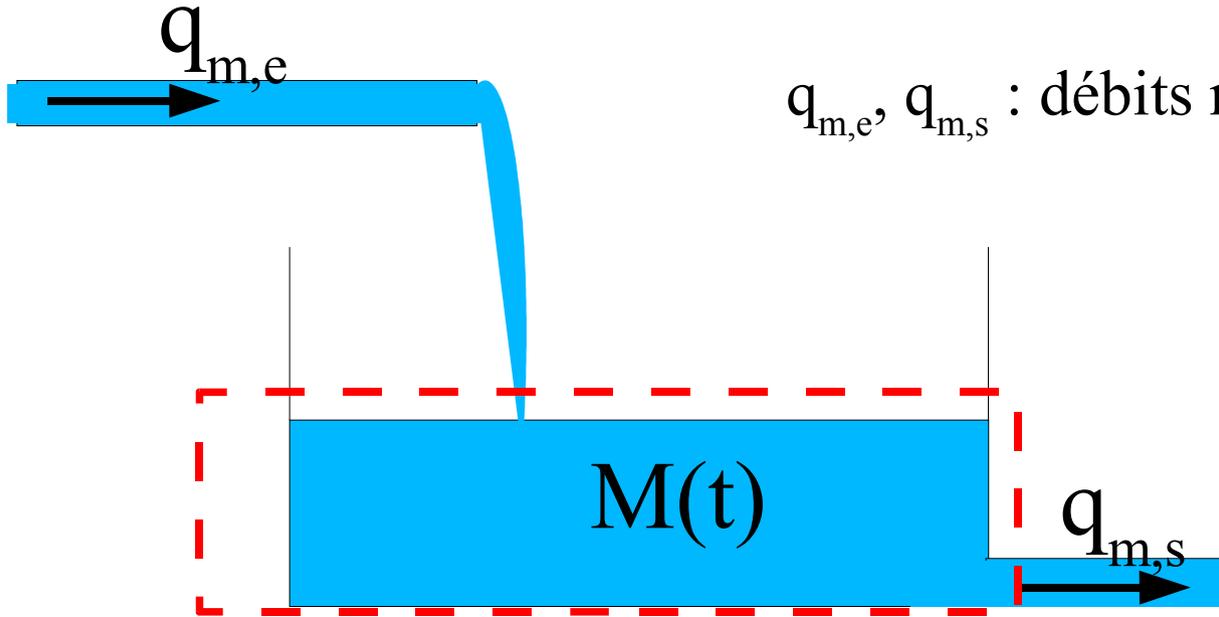
Les quantités de matière peuvent s'exprimer :

- Dans un intervalle de temps donné
- Par unité de temps : **débit**
- Par espece ou globalement.
- En masse ou en mole.

Exemple

$M(t)$: masse de liquide contenue à l'instant t .

$q_{m,e}$, $q_{m,s}$: débits massiques d'entrée et sortie



$$[q] = \text{Kg s}^{-1}$$

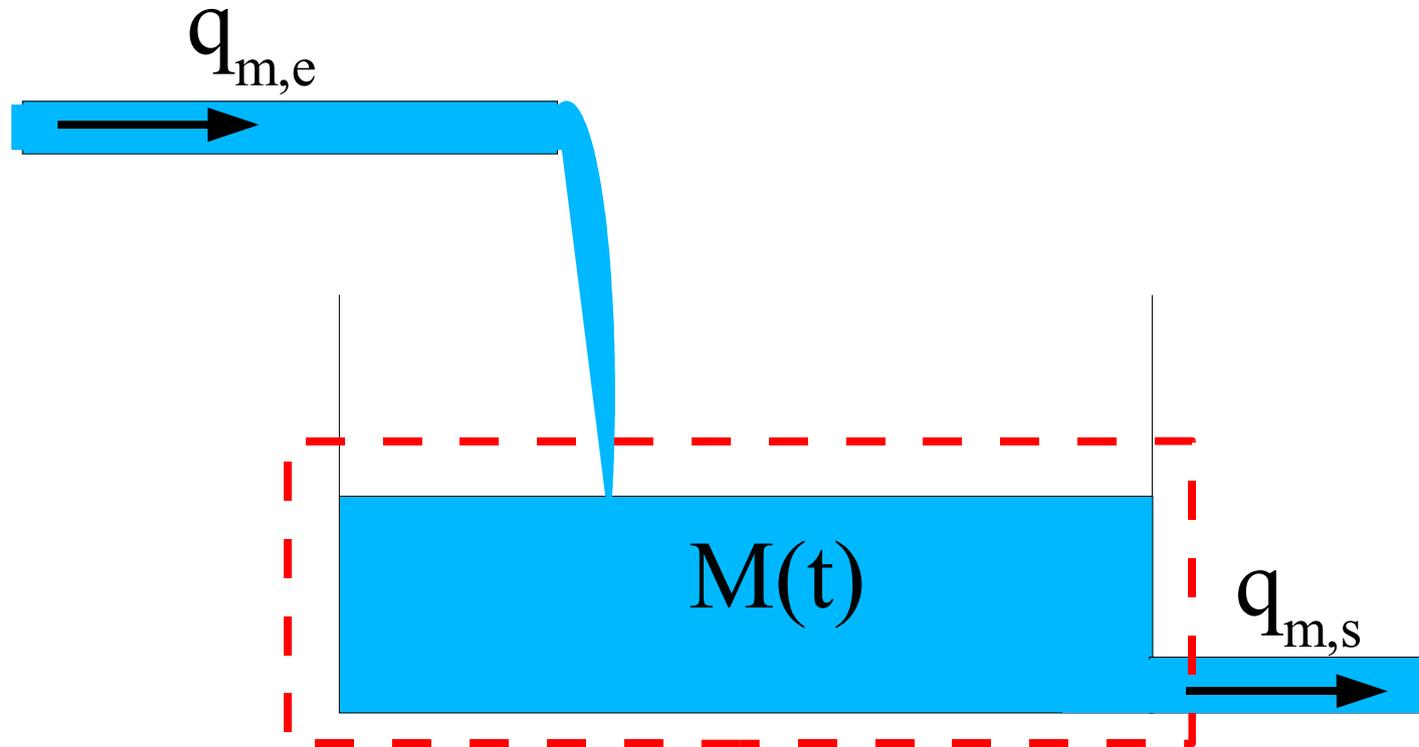
Bilan :



$$q_{m,e} + 0 = q_{m,s} + 0 + \frac{dM(t)}{dt}$$

Régime permanent ou stationnaire d'un système

Si le contenu du système ne dépend pas du temps



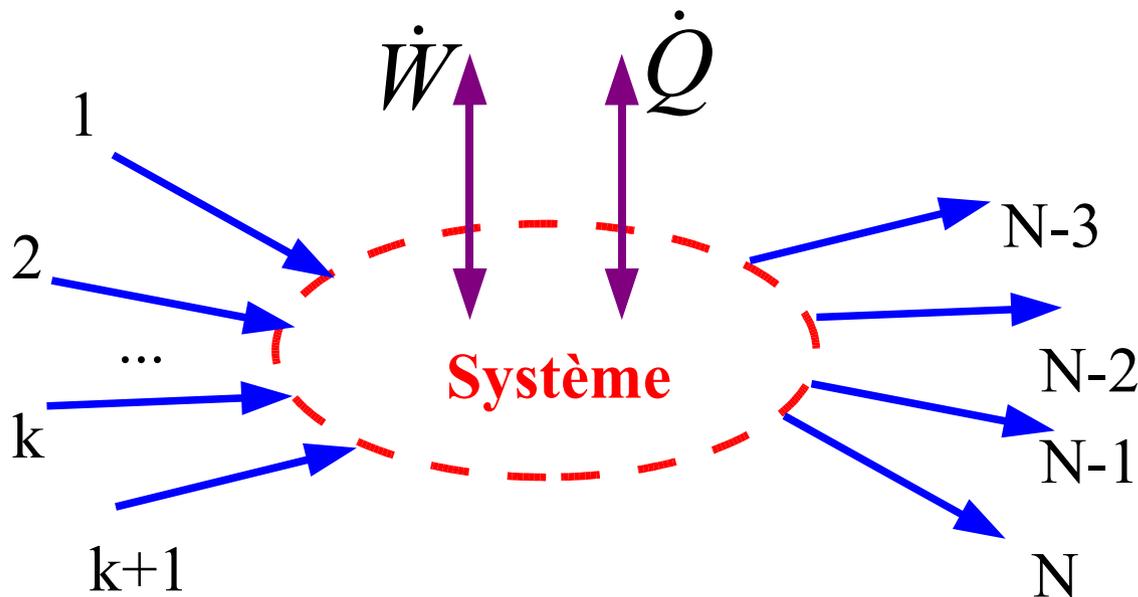
$$q_{m,e} = q_{m,s}$$

Dans le cas contraire on parle de **régime transitoire (ou instationnaire)**

Bilan d'énergie d'un système ouvert en régime stationnaire

- Dans les systèmes ouverts nous devons prendre en compte l'énergie transportée par la matière.
- Nous allons considérer des **débits d'énergie (Puissance)**. On les notera :

$$\dot{Q} \text{ et } \dot{W}$$



- Echanges de matière via N dispositifs d'indice k :

canalisations de petit diamètre par rapport aux dimensions du système.

Energie transportée par une masse m_k

- Energie cinétique et potentielle :

par unité de temps :

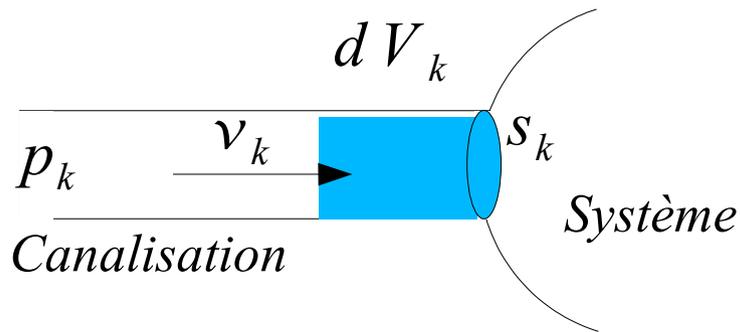
$$\frac{1}{2} m_k v_k^2 + m_k g z_k = m_k \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k \right) \quad q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k \right)$$

- Energie interne. On considère u_k , énergie interne par unité de masse de la composante k :

La puissance associée pour une masse m_k : $q_{m,k} u_k$

Energie transportée par une masse m_k

- Travail d'entrée ou de sortie. C'est l'énergie mise en jeu lorsque un flux de matière pénètre ou sort du système.



$d m_k$ de volume $d V_k$ penetre à travers la section s_k

$$\delta W_k = -p_k dV_k$$

Volume massique du fluide : $v_k \equiv \frac{dV_k}{dm_k}$

$\delta W_k = -p_k v_k dm_k$ est le travail réalisé par le fluide de la canalisation

$\frac{\delta W_k}{dm_k} = p_k v_k$ est le travail réalisé par le système par unité de masse k

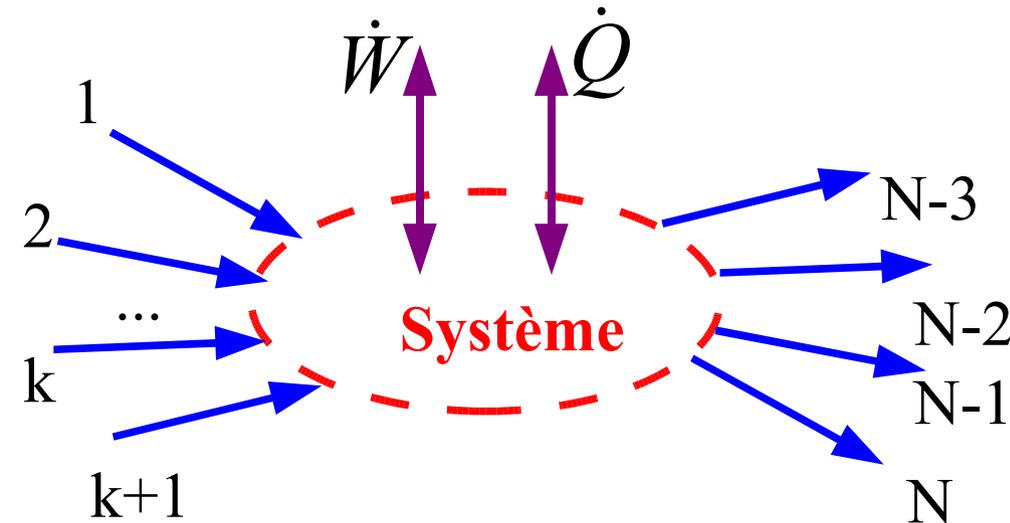
$m_k p_k v_k$ est le travail réalisé par le système pour une masse m_k

$q_{m,k} p_k v_k$ est le travail réalisé par le système du au flux de la canalisation k

$$\text{Energie } m_k = E_{\text{pot}} + E_{\text{cin}} + U_{\text{int}} + W_k \quad E_{m,k} = q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k + p v_k + u_k \right)$$

Bilan d'énergie en regime stationnaire

- Pour les bilans d'énergie nous gardons la convention thermodynamique :
 - l'énergie reçue par le système est positive.
 - l'énergie donnée par le système est négative.



Le bilan d'énergie s'écrit :

Entrées et sorties	+	Production/ Consommation sur place	=	Variation du stock
--------------------------	---	--	---	-----------------------

En régime stationnaire :

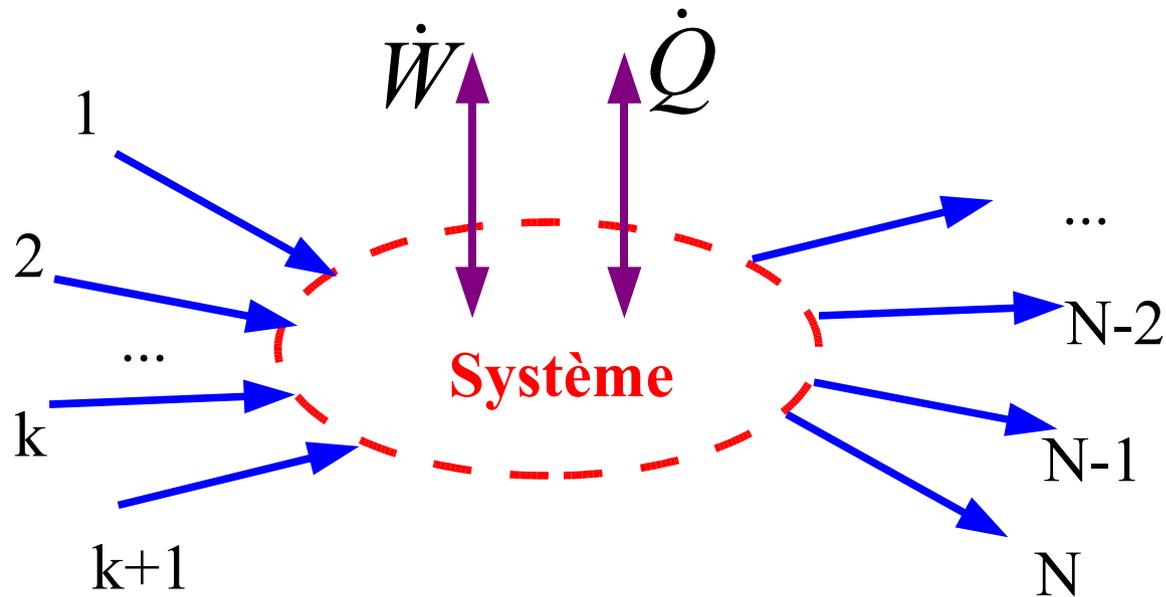
Variation du stock	=	0
-----------------------	---	----------

$$\dot{W} + \dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k + p v_k + u_k \right) = 0$$

$$\dot{W} + \dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k + h_k \right) = 0$$

A ce bilan nous devons associer le bilan de matière: $\sum_{k=1}^N q_{m,k} = 0$

Bilan d'énergie en regime stationnaire



$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{W} + \dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k + h_k \right) = 0 \\ \sum_{k=1}^N q_{m,k} = 0 \end{array} \right.$$

Les quantités spécifiques (massiques ou molaires) h_k , u_k sont des propriétés de la matière.

Exemples d'échange d'énergie

Energie thermique.

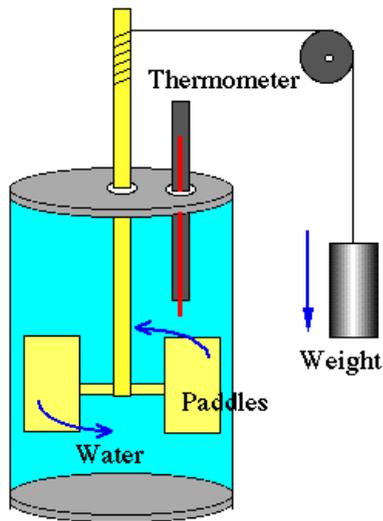
Si $\Delta T(\text{systeme} - \text{milieu exterieur}) \Rightarrow$ l'énergie va du plus chaud au plus froid.

Energie mécanique.

a) Par changement de volume : $\delta W = -p_{\text{ext}} dV$

$$\text{Par unité de temps : } \dot{W} = -p_{\text{ext}} \frac{dV}{dt}$$

b) Par rotation d'un mobile :



Si C_{ext} est le couple : $C_{\text{ext}} = \vec{r} \times \vec{F}$

Et α l'angle de rotation : $\delta W = C_{\text{ext}} d\alpha$

$$\dot{W} = \frac{\delta W}{dt} = C_{\text{ext}} \frac{d\alpha}{dt} = C_{\text{ext}} \omega$$

ω : vitesse angulaire de rotation de l'arbre

Energie électrique. Puissance électrique :

$$\dot{W} = VI$$

Bilan d'énergie en regime stationnaire. Cas particuliers

$$\dot{W} + \dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} \left(\frac{v_k^2}{2} + g z_k + h_k \right) = 0$$

- 1) Si les variations d'énergie cinétique et potentiel subies par la matière sont négligeables face aux autres contributions :

$$\dot{W} + \dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} h_k = 0$$

- 2) 1+ seulement échange d'énergie thermique :

$$\dot{Q} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} h_k = 0$$

- 3) 2+ système ouvert adiabatique :

$$\sum_{k=1}^N q_{m,k} h_k = 0$$

- 4) 1+ seulement échange d'énergie mécanique :

$$\dot{W} + \sum_{k=1}^N q_{m,k} h_k = 0$$

Propriétés spécifiques (massiques ou molaires)

- Ce sont des propriétés thermodynamiques que ne dépendent que de la nature de la matière.
- Disponibles sous forme :
 - a) Graphique (diagrammes).
 - b) Tables.
 - c) Méthodes de calcul (modèle thermodynamique).

« **Handbook of Chemistry and Physics** » (85th Edition)
<http://www.hbcpnetbase.com/>

« **Perry's Chemical Engineers' Handbook** » (7th Edition)
Edited by: Perry, R.H.; Green, D.W. © 1997 McGraw-Hill

NIST : <http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html> (gratuit)

Approximation des propriétés des gaz et vapeurs par le modèle du gaz parfait

$$p \frac{V}{n} = R T \quad p v^{\text{mo}} = R T \quad \text{avec} \quad v^{\text{mo}} \equiv \frac{V}{n} \quad v^{\text{mo}} : \text{volume spécifique molaire}$$

$$\text{également } n = \frac{m}{M} \Rightarrow p \frac{V}{m} = \frac{R}{M} T$$

$$\Rightarrow p v^{\text{ma}} = r T \quad \text{avec} \quad v^{\text{ma}} \equiv \frac{V}{m} \quad \text{et} \quad r \equiv \frac{R}{M} \quad v^{\text{ma}} : \text{volume spécifique massique}$$

$$dU = n c_v dT \quad \text{ou} \quad dU = m c_v^m dT$$

$$dH = n c_p dT \quad \text{ou} \quad dH = m c_p^m dT$$

$$c_p - c_v = R \Rightarrow \frac{C_p}{n} - \frac{C_v}{n} = R \quad \Rightarrow \quad \frac{C_p}{m} - \frac{C_v}{m} = \frac{R}{m} \frac{m}{M} \Rightarrow c_p^m - c_v^m = r$$

Approximation des propriétés des gaz et vapeurs par le modèle du gaz parfait

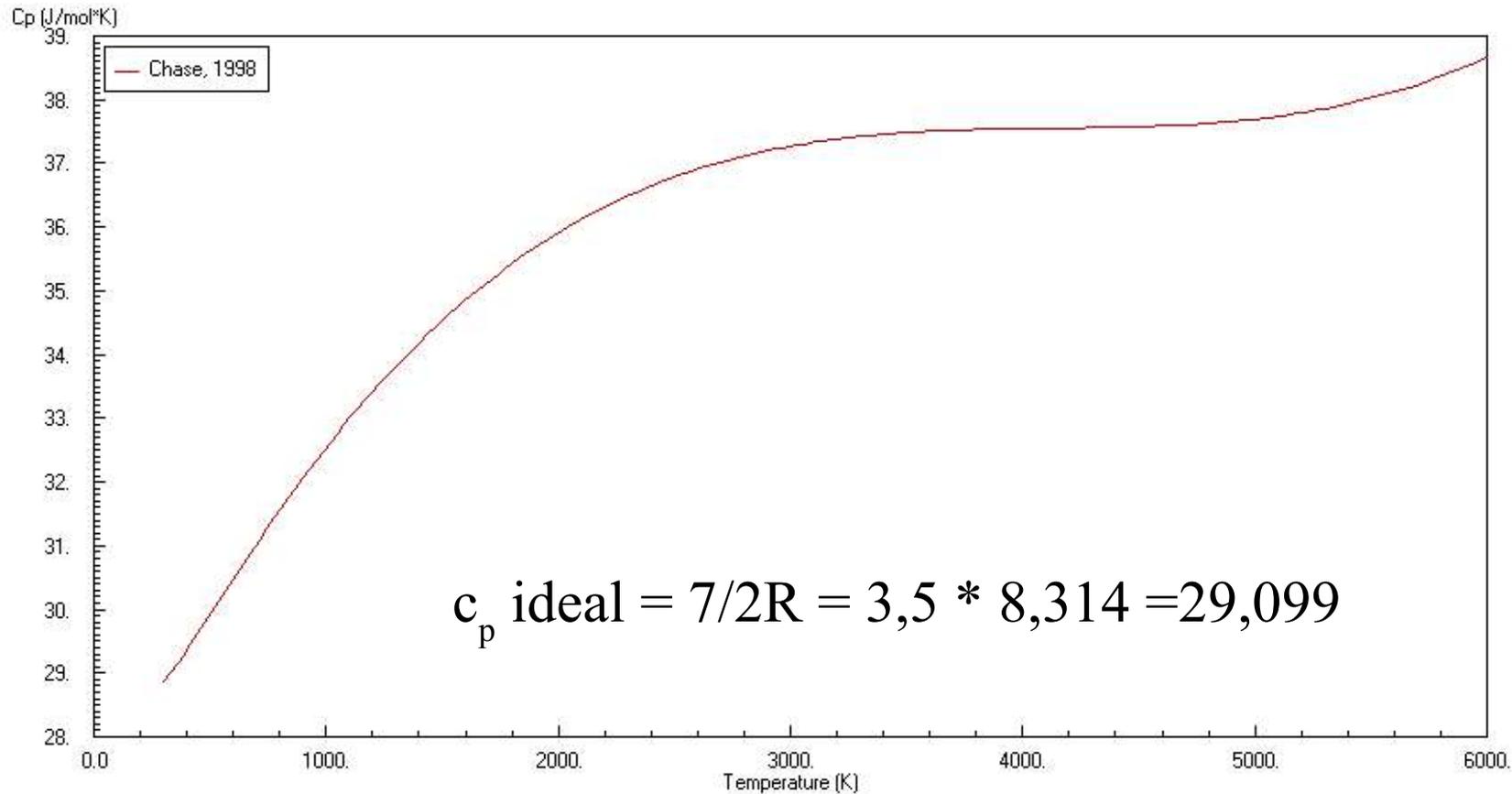
$$\left\{ \begin{array}{l} dU = n c_v dT \quad \text{ou} \quad dU = m c_v^m dT \\ dH = n c_p dT \quad \text{ou} \quad dH = m c_p^m dT \\ c_p - c_v = R \quad \text{ou} \quad c_p^m - c_v^m = r \end{array} \right.$$

Extension vers les gaz réels : on conserve ces relations mais on considère c_v et c_p dépendants de T :

$$\text{exemple : } c_p = A + BT + CT^2 + DT^3 + \frac{E}{T^2}$$

A, B, C, D, E : coefficients obtenus expérimentalement.

Exemple : N₂



$$c_p = A + B*t + C*t^2 + D*t^3 + E/t^2$$

$$h - h_{298.15} = A*t + B*t^2/2 + C*t^3/3 + D*t^4/4 - E/t + F$$

Expressions valables de T = 298 K à 6000 K.

A 26.09200 B 8.218801 C -1.976141 D 0.159274 E 0.044434 F -7.989230 G 221.0200

Modèle simple pour les phases condensées: solide et liquide

$v^{mo} \equiv \frac{V}{n}$ ou $v^{ma} \equiv \frac{V}{m}$ peuvent être considérées constantes

On demontre que $c_p \simeq c_v = f(T)$

et donc $du \simeq dh = c(T) dT$

Utilisation des relations de calcul

a) Pour un gaz : (' veut dire soit *ma* soit *mo*)

$$u'(T) = u'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'_v(T') dT' \quad h'(T) = h'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'_p(T') dT'$$

$$h'(T_{\text{ref}}) = u'(T_{\text{ref}}) + p_{\text{ref}} V_{\text{ref}}$$

b) Pour les solides et liquides :

$$u'(T) = u'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'(T') dT' \quad h'(T) = h'(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ref}}}^T c'(T') dT'$$

Fin