



UNIVERSITÉ
LIBRE
DE BRUXELLES



Thermodynamique appliqué

Relations thermodynamiques

Alessandro Parente

-  16/11 - Cycle de Rankine et Rankine-Hirn (2h)
-  23/11 - Cycles de Joule, Ericsson, Otto, Stirling, Diesel (3h)
-  30/11 - Cycles frigorifiques et Relations thermodynamiques (3h)
-  7/12 - Mélanges de gaz (2h)
-  13/12 - Combustion (2h) + questions

-  Introduction
-  Equation de Clapeyron
-  Equations de Maxwell

Variables thermodynamiques

- Nombre réduit de variables objet de mesure peut faire l'objet de mesures directes: p, v, T
- Variables non mesurables → à partir des données expérimentales grâce à des relations thermodynamiques
 - Equation de Clapeyron
 - Equations de Maxwell

Equation de Clapeyron

- Variation des conditions d'équilibre entre deux phases
- Relation suivante entre les propriétés d'une liquide et d'une vapeur en équilibre :

$$h_g - h_l = T (s_g - s_l)$$

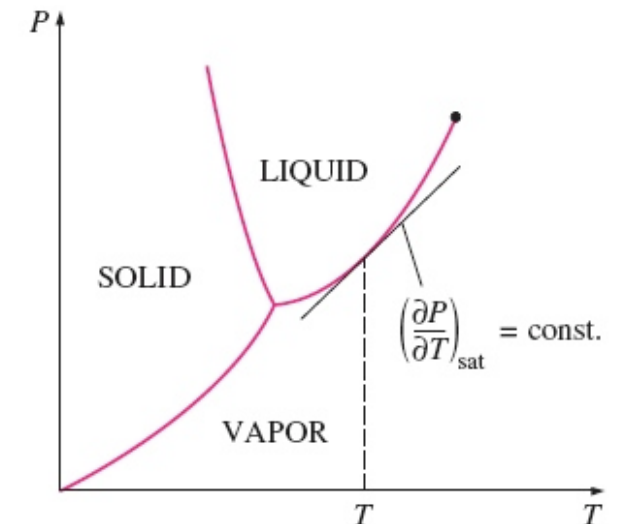
- Le long de la courbe de saturation

$$d(h_g - h_l) = T d(s_g - s_l) + (s_g - s_l) dT$$

Gibbs $dh = T ds + v dp$

$$d(h_g - h_l) = T d(s_g - s_l) + (v_g - v_l) dp$$

$$(s_g - s_l) dT = (v_g - v_l) dp$$





Equation de Clapeyron

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{s_g - s_l}{v_g - v_l} = \frac{h_g - h_l}{T(v_g - v_l)} = \frac{L}{T(v_g - v_l)}$$

- Détermination de la chaleur latente de vaporisation $L = h_g - h_l$ à partir de $p_{sat}(T)$ et des volumes massique v_g et v_l
- Pour températures (et pressions) pas trop proches des conditions critiques, $v_g \gg v_l \rightarrow$ gaz parfait pour phase vapeur $v_g = RT/p$

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{sat} = \frac{L}{RT^2}p$$

- Chaleur latente $\sim$ indépendante de la température

$$\ln p_{sat} = A - \frac{L}{RT} \quad \rightarrow \quad p_{sat}(T) = Ce^{-\frac{L}{RT}}$$

Equation de Clapeyron

- Pente de la courbe de saturation

Gibbs	Clapeyron
$dh_g = T ds_g + v_g dp = c_p dT$	$dp = \frac{h_g - h_l}{T v_g} dT$
	
$T ds_g = \left(c_p - \frac{h_g - h_l}{T} \right) dT$	$\left(\frac{dT}{ds} \right)_{sat,g} = \frac{T}{c_p - \frac{h_g - h_l}{T}}$

- Eau

$$c_p < \frac{h_g - h_l}{T} \rightarrow \frac{dT}{ds} < 0$$

- Fluides organiques

$$c_p > \frac{h_g - h_l}{T} \rightarrow \frac{dT}{ds} > 0$$

Pente de la courbe de saturation

• Eau

$$(T_b)_{eau} = 373.15 \text{ K} \quad (c_p)_{eau} = 1 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$L = 2257 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

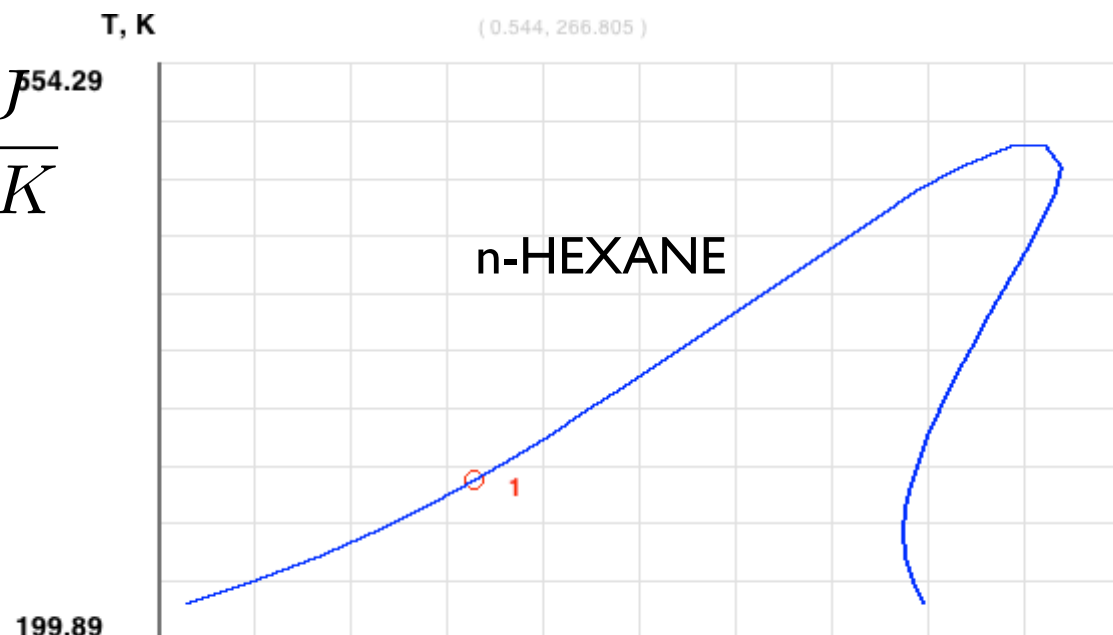
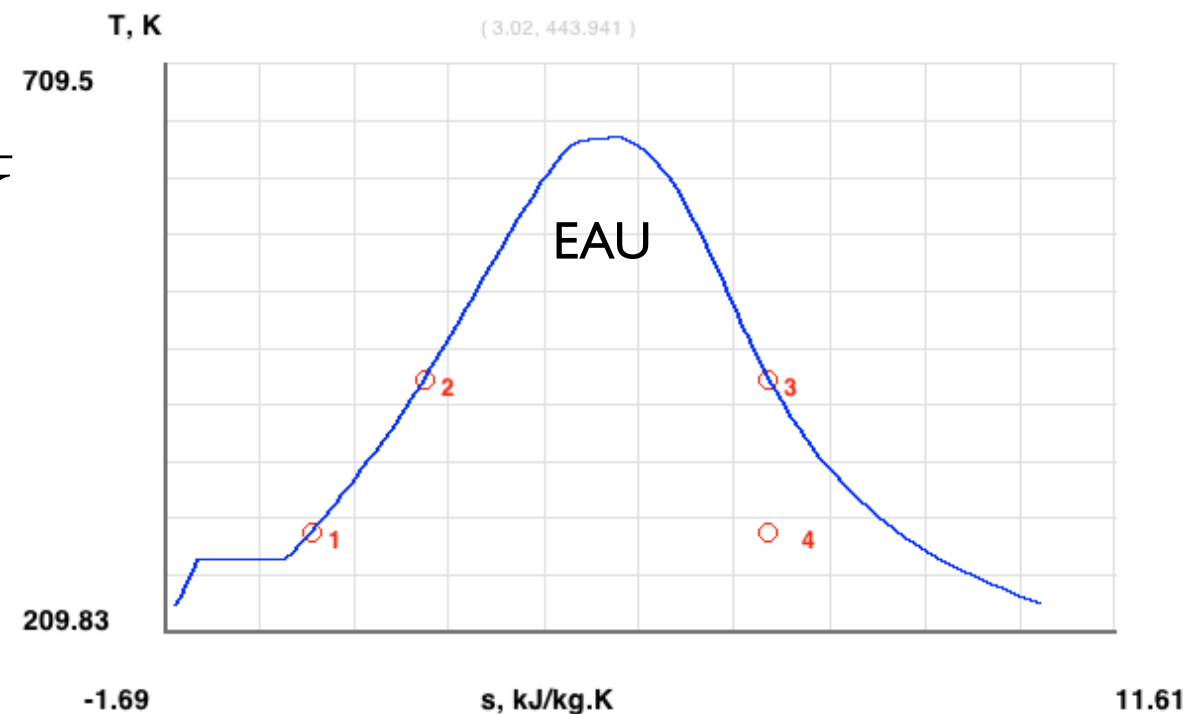
$$c_p = 1 < \frac{h_g - h_l}{T} = 6$$

• n-Hexane

$$(T_b)_{n-H} = 342.15 \text{ K} \quad (c_p)_{n-H} = 1.7 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$L = 365 \frac{\text{kJ}}{\text{kgK}}$$

$$c_p = 1.7 > \frac{h_g - h_l}{T} = 1.1$$





Equation de Clapeyron

- Applicable à tous équilibres de phase, en particulier pour l'équilibre solide-liquide
 - $v_l - v_s \sim 0 \rightarrow$ pente de la courbe de fusion très élevée.
 - Pour l'eau $v_l - v_s < 0 \rightarrow$ pente de la courbe de fusion négative



Considérons trois variables thermodynamiques x, y, z

- x et y variables indépendantes

$$dz = \frac{\partial z}{\partial x} dx + \frac{\partial z}{\partial y} dy = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy$$

- On introduit M et N

$$M = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y \quad \text{and} \quad N = \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \quad dz = M dx + N dy$$

- Dérivée partielle de M par rapport à y et de N par rapport à x

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \frac{\partial^2 z}{\partial x \partial y} \quad \text{and} \quad \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y = \frac{\partial^2 z}{\partial y \partial x}$$

Propriétés TD - Fonctions continues avec différentiel exact

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y} \right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x} \right)_y$$



Relations de Maxwell

- Identités mathématiques corollaires des équations de Gibbs

$$du = Tds - pdv$$

$$dh = Tds + vdp$$

- Energie libre d'Helmoltz et énergie libre de Gibbs

$$a = u - Ts$$

$$g = h - Ts$$

- Equations de Gibbs supplémentaires

$$da = -sdT - pdv$$

$$dg = -sdT + vdp$$



Relations de Maxwell

- Equations de la forme

$$dz = Mdx + Ndy$$

- Identité mathématique générale

$$\left(\frac{\partial M}{\partial y}\right)_x = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)_y$$

- Equations de Maxwell

$$\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_s = \left(\frac{\partial v}{\partial s}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial s}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_s = - \left(\frac{\partial p}{\partial s}\right)_v$$

Relations de Maxwell - utilisation

- Calcul des variables thermodynamiques non directement mesurables à partir des données expérimentales.
- Equations de Maxwell permettent de calculer les variations d'entropie le long d'une isotherme à partir des mesures de p , v et T