

PUBLICATIONS
DE L'INSTITUT
FRANCAIS
DU PETROLE

**thermodynamique
générale
et applications**

R. KLING

table des matières

<i>PRÉFACE</i>	V
<i>AVANT-PROPOS</i>	IX

Chapitre I

GÉNÉRALITÉS SUR L'ÉVOLUTION DES SYSTÈMES MATÉRIELS

1. Systèmes fermés. Systèmes ouverts. Conventions préliminaires	1
2. Représentation graphique des transformations d'une masse fluide	2

Chapitre II

LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE OU PRINCIPE DE LA CONSERVATION DE L'ÉNERGIE

1. Expression du Premier Principe pour un système fermé	5
2. Le Premier Principe dans le mouvement relatif	6
3. Cas d'un système isolé	7
4. Expression différentielle du Premier Principe	8
5. Expression simplifiée du Premier Principe	9
6. Énergie interne massique d'un système homogène	10
7. Expression du Premier Principe dans le cas d'une machine thermique en régime permanent	11
8. Bilan thermique d'un moteur alternatif à combustion interne	14
9. Le Premier Principe dans le cas d'un système ouvert en régime non permanent	16

10. Le principe de la conservation de l'énergie dans la théorie cinétique	20
11. L'équivalence entre masse et énergie	21
12. Application du Premier Principe à la thermochimie	21
a. Transformations isochores	21
b. Transformations à pression constante ou isobares	22
c. Chaleurs de réaction et chaleurs de formation	22
13. Variation des chaleurs de réaction avec la température	24
14. Chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante	27
Objectifs	28
Questionnaire	29
Exercices d'application	30

Chapitre III

COMPRESSIBILITÉ ET DILATATION DES FLUIDES ÉCHANGES DE CHALEUR D'UN FLUIDE HOMOGÈNE

1. Coefficients de dilatation et de compressibilité	33
2. Échanges de chaleur d'un fluide homogène. Coefficients calorimétriques	35
3. Compressibilité adiabatique et compressibilité isotherme	37
4. Énergie interne et enthalpie d'un milieu incompressible	40

Chapitre IV

LES GAZ PARFAITS

1. Équation d'état d'un gaz parfait	41
2. Loi de Joule Gay-Lussac sur l'énergie interne	43
3. Énergie interne et enthalpie massiques d'un gaz parfait	44
4. Les chaleurs spécifiques d'un gaz parfait	47
a. Énergie de translation	47
b. Énergie de rotation	48
c. Énergie d'oscillation	49
5. Les temps de relaxation de la chaleur de rotation et de la chaleur d'oscillation ..	55
6. Les mélanges de gaz parfaits	56
7. Transformations isothermes d'un gaz parfait	60

8. Transformations adiabatiques réversibles d'un gaz parfait	61
9. Transformations polytropiques	66
Exercices d'application	68

Chapitre V

LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Réversibilité et irréversibilité	73
2. Le postulat de Clausius (1850)	76
3. Les principales causes d'irréversibilité dans les transformations réelles	76
4. Expression générale du Second Principe	78
5. Égalité de Jouguet	79
6. La fonction entropie	80
7. Cas des transformations monothermes fermées	82
8. Rendement du cycle de Carnot	82
9. Application du Second Principe à une réaction de combustion	83
10. La machine frigorifique	87
11. La pompe de chaleur	89
12. Cas des transformations adiabatiques. Isentropie par compensation	91
13. Autre expression du second principe	92
14. Le Second Principe dans le cas d'un système ouvert	94
15. Le Second Principe et les systèmes isolés	97
Objectifs	98
Questionnaire	99
Exercices d'application	101

Chapitre VI

LES DIAGRAMMES THERMODYNAMIQUES

1. Le diagramme entropique	105
2. Rendement d'un compresseur ou d'une turbine	110
3. Rendements de machines à circulation de fluides, avec intervention de l'énergie cinétique	115

4. Le diagramme entropique d'Eichelberg	116
5. Le diagramme entropie-enthalpie	117
6. Diagramme énergie interne-entropie	118
7. Diagramme $\ln V-S$	119
8. Le diagramme enthalpie-richesse et les études de combustion	120
Exemples d'application des diagrammes	123
a. Cycle simple théorique de la turbine à combustion	123
b. Cycle réel de la turbine à combustion	126
c. Cycle d'Ericsson	126
d. Cycle de Stirling	127
Objectifs	127
Questionnaire	128
Exercices d'application	130

Chapitre VII

ÉNERGIE LIBÉRABLE SOUS FORME DE TRAVAIL EN PRÉSENCE D'UN MILIEU DONNÉ. EXERGIE

1. L'énergie libérable dans une transformation monotherme ouverte	133
2. Rendement exergetique et rendement thermique	138
3. Calcul des pertes d'exergie	139
4. Le bilan d'exergie	145
5. Application de la notion d'exergie. Perte due à l'irréversibilité de la combustion. Énergie thermique des mers	147
a. Irréversibilité de la combustion	147
b. Énergie thermique des mers	149
Objectifs	151
Questionnaire	151
Exercices d'application	153

Chapitre VIII

APPLICATION DES DEUX PRINCIPES AUX TRANSFORMATIONS RÉVERSIBLES D'UN FLUIDE HOMOGENÈME

1. Formules de Clapeyron et de Mayer généralisées	155
2. Expressions des dérivées partielles des fonctions U, H, S	158
3. Application des formules précédentes	159

Chapitre IX

LES GAZ RÉELS ^{سائ}

1. Validité des lois des gaz parfaits	161
2. Les équations caractéristiques des fluides réels	162
3. Application de l'équation de Van der Waals. Coordonnées du point critique. Équation réduite	163
4. Calcul des grandeurs thermodynamiques d'un gaz de Van der Waals	168
5. L'équation du Viriel et le facteur de compressibilité	169
6. L'équation de Beattie-Bridgman	171
7. La variation des chaleurs spécifiques des gaz réels avec la pression	172
8. Détente d'un gaz réel sans travail extérieur ou détente de Joule-Thomson	173
Exercice d'application	179

Chapitre X

LES VAPEURS SATURÉES ET SURCHAUFFÉES

1. Les transformations de phase	181
2. Pression de vapeur saturante	182
3. Chaleur latente de vaporisation	183
4. Définition de l'état d'un mélange liquide-vapeur. Titre	186
5. Chaleurs spécifiques le long de la courbe de saturation	187
6. Entropie le long de la courbe de saturation	189
7. Entropie d'une vapeur saturée	190
8. Chaleurs spécifiques et entropie de la vapeur surchauffée	192
9. Énergie d'une vapeur saturée ou surchauffée	194
10. Enthalpie d'une vapeur saturée ou surchauffée	195
11. Détente adiabatique d'une vapeur saturée ou surchauffée	197
12. Cas des détente adiabatiques réelles	199
13. Le cycle de Rankine	199
14. Cycle d'une machine frigorifique ou d'une pompe de chaleur	202
Objectifs	203
Exercices d'application	203

Chapitre XI

L'ÉQUILIBRE THERMODYNAMIQUE

1. Condition générale d'équilibre	205
2. Système évoluant à température et pression constantes	205
3. Systèmes évoluant à température et volume constants	208
4. Notion de fonction caractéristique	209
5. Extension des formules précédentes à un système de composition variable : notion de potentiel chimique	212
6. Potentiel chimique d'un gaz parfait	213
7. Potentiels chimiques et tendance à l'échappement dans les systèmes hétérogènes	215
8. Relation de Gibbs-Helmholtz	216
9. Application à la théorie thermodynamique des piles	217
10. Piles à combustible	220
Objectifs	223
11. Variables descriptives de l'état d'une solution et quantités molaires partielles ..	223
12. Théorème d'Euler et équation de Gibbs-Duhem	225
13. La règle des phases	227
14. L'activité et la fugacité	228
15. Calcul de la fugacité d'un gaz	232
16. Solutions idéales. Lois de Raoult et de Henry	234
17. Détermination des activités des corps en solution	238
Objectifs	239

♦ Chapitre XII

ÉQUILIBRE DES SYSTÈMES DE CORPS SUSCEPTIBLES DE RÉAGIR CHIMIQUEMENT

1. Affinité chimique et degré d'avancement d'une réaction	241
2. Loi d'action de masse généralisée	244
3. Variation de la constante d'équilibre avec la température	249
4. Influence de la pression sur l'équilibre	252
Objectifs	253
Questionnaire	253

5. Équilibres entre particules chargées électriquement	256
6. Application: dissociation des produits de combustion dans les moteurs à combustion interne	257
7. Influence de la dissociation sur les grandeurs thermodynamiques d'un gaz	261
Exercices d'application	263

Chapitre XIII

LE TROISIÈME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE

1. Les conséquences du Troisième Principe	269
2. Cas des corps à l'état gazeux	272

Chapitre XIV

LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE ET LE CALCUL DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES

1. Introduction	275
2. Les niveaux d'énergie quantifiés	275
3. Distribution des molécules entre les divers niveaux d'énergie	276
4. Entropie statistique	282
5. Entropie et probabilité	284
6. Les statistiques quantiques	284
7. Fonction de partition et fonctions thermodynamiques	287
8. La fonction de partition dans le cas de molécules possédant plusieurs modes de mouvement indépendants	290
9. Le gaz parfait monoatomique	291
10. La fonction de partition interne d'un gaz monatomique	293
11. L'équation de Saha	295
12. Cas des molécules polyatomiques	298
13. Énergie de rotation des molécules diatomiques	298
14. Énergie de vibration d'une molécule diatomique	301
15. Cas des molécules contenant plus de deux atomes	303
Exemple d'application	306
Exercices d'application	309

Chapitre XV

APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AUX PHÉNOMÈNES INTERFACIAUX

1. Extension d'une surface	311
2. Variation de la fugacité d'un liquide avec la courbure de la surface	312
3. Variation de la tension superficielle avec la composition d'une solution	313

Chapitre XVI

LA THERMODYNAMIQUE DES PHÉNOMÈNES IRRÉVERSIBLES ET SON APPLICATION AUX EFFETS THERMOÉLECTRIQUES

1. Introduction	317
2. La théorie d'Onsager	320
3. L'hypothèse de l'équilibre local	322
4. Application au transfert de chaleur par conduction	323
5. Les états stationnaires de production d'entropie minimale et le théorème de Prigogine	325
6. Application de la théorie d'Onsager aux effets thermoélectriques	327
7. L'effet Seebeck	332
8. L'effet Peltier	334
9. L'effet Thomson	335
10. Le générateur thermoélectrique	338
11. Le réfrigérateur thermoélectrique	340
12. La pompe de chaleur thermoélectrique	341
Objectifs	342
Exercices d'application	342

Chapitre XVII

APPLICATION DES LOIS DE LA THERMODYNAMIQUE À L'ÉCOULEMENT PERMANENT DES GAZ

1. Hypothèses préliminaires	345
2. Équation de la dynamique	345

3. L'équation de continuité	347
4. Application du principe de la conservation de l'énergie	348
5. Les écoulements adiabatiques. Conditions génératrices et conditions critiques	349
6. Pression d'arrêt. Température d'arrêt	353
7. Les écoulements isothermes	355
8. Application des équations précédentes. Équations de l'onde de choc droite	356
9. Relation de Prandtl	364
10. Variation du rapport de compression dans une onde de choc en fonction de la vitesse	366
11. La zone de transition	369
Objectifs	369
12. L'onde de choc et les écoulements de Fanno et de Rayleigh	370
13. Onde de choc inclinée	373
14. Écoulement unidimensionnel dans une tuyère	376
15. Divers régimes de fonctionnement d'une tuyère	379
16. Fonctionnement réel d'une tuyère	383
17. Divers types de tuyères de détente	384
18. Emploi d'une tuyère convergente-divergente dans un moteur-fusée	385
19. Soufflerie supersonique. Tuyère à deux cols	388
Objectifs	390
Questionnaire	390
Exercices d'application	392

Chapitre XVIII

ONDES DE CHOC ET DE COMBUSTION

1. Détonation et déflagration	395
2. Propriétés des ondes critiques	402
3. Vérification expérimentale de la théorie de Chapman-Jouguet	404
4. Détermination graphique des caractéristiques d'un choc ou d'une détonation. Méthode de Markstein	404
a. Étude de l'onde de choc	407
b. Détermination des caractéristiques de la détonation dans un milieu carburé	407

Chapitre XIX

ÉCOULEMENT AVEC APPORT DE CHALEUR
DANS UNE CANALISATION CYLINDRIQUE

1. Équations générales	409
2. L'écoulement avec apport de chaleur dans l'hypothèse d'un gaz parfait	414
PROBLÈMES AVEC SOLUTIONS DÉTAILLÉES	421
BIBLIOGRAPHIE	433
ANNEXES	435
Tables numériques	436
I. Facteur de compressibilité de l'air	436
II. Chaleurs de formation	438
III. Propriétés thermodynamiques de l'air (air sec)	439
IV. Enthalpies sensibles	442
V. Enthalpies, entropies et chaleurs de transition de diverses substances	444
VI. Table de chaleurs molaires à pression constante C_p	446
VII. Entropies molaires	452
VIII. Constantes d'équilibre	457
IX. Constantes critiques	458
X. Propriétés de l'eau et de la vapeur d'eau, état saturé	459
Tableau d'unités	460
Constantes physiques	461
Masses atomiques relatives	462
Tables numériques des écoulements permanents de l'air avec et sans onde de choc	463
Réponses aux questionnaires à choix multiple	467
INDEX	469
<i>DIAGRAMME DE MARKSTEIN</i>	} à la fin de l'ouvrage (3 ^e page de couverture)
<i>DIAGRAMME ENTROPIE-ENTHALPIE DE L'AIR</i>	
<i>DIAGRAMME ENTHALPIE-RICHESSE</i>	
<i>DIAGRAMME DE MOLLIER</i>	