

## Thermodynamique

### Chapitre 3 - L'enthalpie H

Dans le chapitre 2, nous avons écrit le premier principe de la thermodynamique :

$$\Delta U = Q + W$$

Nous avons vu que pour une transformation à volume constant :

*On peut ainsi mesurer la capacité thermique à volume constant  $C_V$  d'un système en mesurant la variation de température  $\Delta T$  résultant d'un transfert thermique  $Q$  à volume constant.*

On travaille cependant plus souvent à pression constante (problème de surpression si on chauffe à volume constant), on utilise alors une autre fonction d'état appelée **enthalpie**.

**L'enthalpie  $H$**  est une fonction d'état extensive définie par :

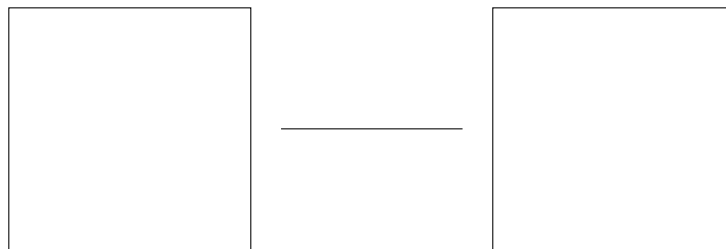
$$H = U + PV$$

L'enthalpie  $H$  a la même dimension que l'énergie interne  $U$ . Elle s'exprime en Joule.

## I. Application - Utilisations de l'enthalpie H

### 1. Capacité thermique à pression constante

On considère un système subissant une transformation isobare l'amenant de la température  $T_i$  à la température  $T_f$ .



Premier principe :

$$\Delta U =$$

Travail des forces de pression :

$$\delta W = -P_{ext} dV \Rightarrow$$

Si on écrit :

$$\Delta U = U_f - U_i$$

On a :

$$U_f + P_f V_f - (U_i + P_i V_i) = Q$$

Pour une transformation **isobare** (ou monobare avec  $P_o = P_i = P_f$ ) :

$$\Delta H = Q$$

On définit alors la capacité thermique à pression constante :

$$C_P = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P$$

$$C_P = n C_{Pm} = m c_P$$

**Dans le cas d'un gaz parfait :**

$$\Delta U = n C_{Vm} \Delta T$$

$$PV = nRT$$

On peut alors écrire :

$$\Delta H = \Delta(U + PV) \Rightarrow \Delta H = n C_{Vm} \Delta T + nR \Delta T$$

**L'enthalpie  $H$  d'un gaz parfait n'est fonction que de la température (2ème loi de Joule) :**

$$\Delta H = n C_{Pm} \Delta T$$

Relation de Mayer :

$$C_P - C_V =$$

$$C_{Pm} - C_{Vm} =$$

Exercice : que peut-on dire de  $c_P - c_V$  ?

**Dans le cas d'une phase condensée :**

$$H = U + PV \rightarrow h = u + Pv$$

Ordre de grandeur :

$$v \simeq$$

On fait en général l'approximation :

$$dH \simeq m c_P dT$$

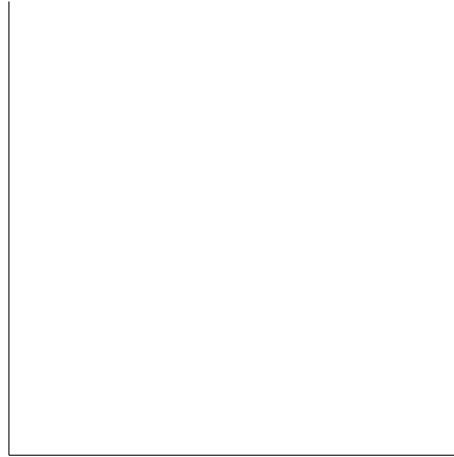
Et on considère :

$$c_P \simeq c_V$$

On note alors  $c$  la capacité thermique massique.

## 2. Changements d'état

On considère le cas de l'équilibre liquide-vapeur :



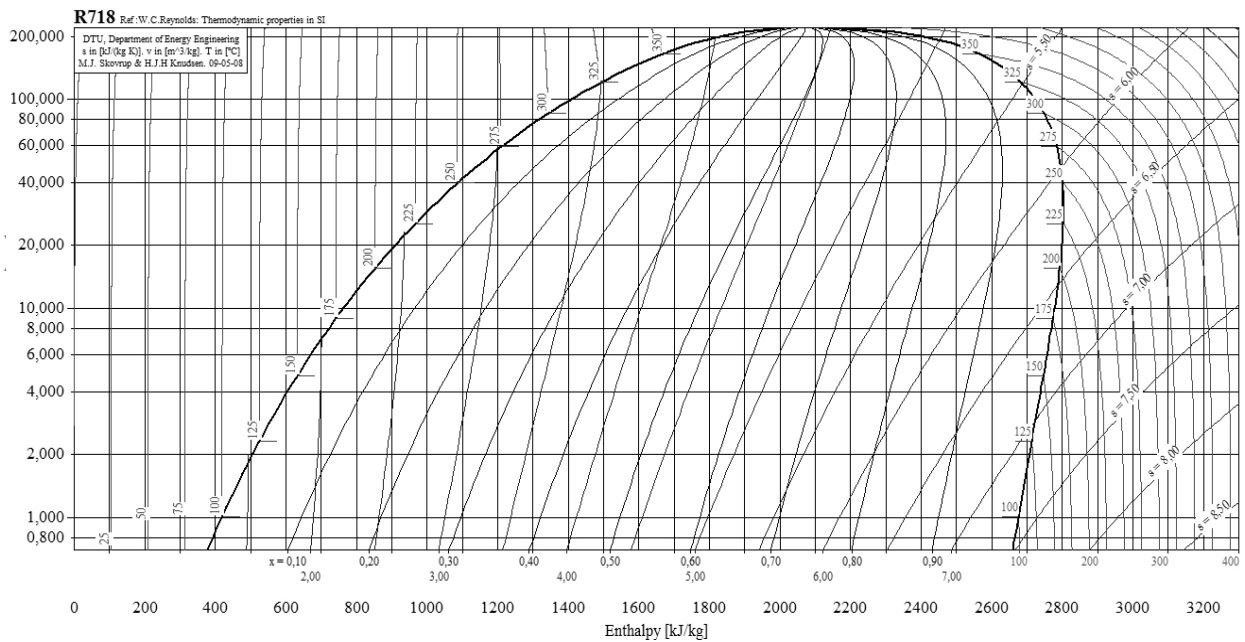
Lorsque le système passe du point  $L$  (liquide saturant) au point  $V$  (vapeur saturante), il subit une transformation isobare à la pression d'équilibre  $P^*(T_o)$  (pression de vapeur saturante). On est dans le cas d'une transformation **isobare** et on peut écrire :

$$\Delta H = Q$$

On définit l'**enthalpie massique de vaporisation**  $h_{vap}(T_o)$  comme le transfert thermique nécessaire pour vaporiser 1kg d'un corps pur de façon réversible à  $T_o$  et  $P^*(T_o)$ .

Lorsqu'on vaporise une masse  $m$  à  $T_o$  et  $P^*(T_o)$  :

$$\Delta H = mh_{vap}(T_o)$$



$$h_{vap}(T_o) = h_V(T_o) - h_L(T_o)$$

Si on effectue la transformation inverse (condensation ou liquéfaction) :

$$h_{cond}(T_o) = h_L(T_o) - h_V(T_o) = -h_{vap}(T_o)$$

## II. Application - Validation du modèle GP

Le modèle du GP (*particules ponctuelles sans interaction*) fonctionne bien pour les systèmes dilués (à basse pression). Pour valider l'hypothèse GP de façon expérimentale, on peut faire subir 2 transformations au fluide étudié pour vérifier qu'il respecte bien les 2 lois de Joule.

### 1. Détente de Joule - Gay Lussac

— Les parois sont calorifugées donc :

$$Q =$$

— Lorsqu'on retire la cloison séparant les deux compartiments, on n'apporte aucun travail (déplacement de la cloison perpendiculaire aux forces de pression) donc :

$$W =$$

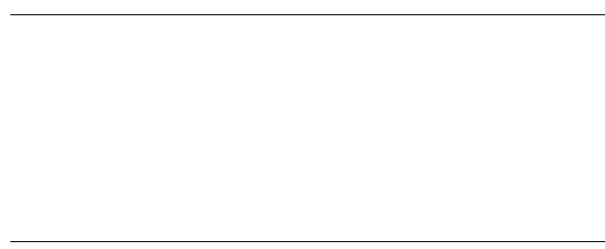
Premier principe :

$$\Delta U = Q + W \Rightarrow \Delta U =$$

*On mesure la variation de température du fluide lorsqu'il subit une détente de Joule - Gay Lussac. Si  $\Delta T = 0$ , le fluide suit bien la première loi de Joule.*

### 2. Détente de Joule - Kelvin

Le gaz s'écoule dans une conduite sans variation de vitesse ou d'altitude. Il passe dans un étranglement qui permet de modifier sa pression.



—  $\Sigma$  : système fermé compris entre  $A$  et  $B$  à  $t$  et  $A'$  et  $B'$  à  $t + dt$ .

— Les parois sont calorifugées :

$$Q =$$

— En  $A$  :

$$\vec{F}_A =$$

$$W(\vec{F}_A) =$$

— En  $B$  :

$$\vec{F}_B =$$
$$W(\vec{F}_B) =$$

Premier principe :

$$\Delta U = Q + W(\vec{F}_A) + W(\vec{F}_B)$$

Une détente de Joule Kelvin est dite isenthalpique :

$$\Delta H = 0$$

*On mesure la variation de température du fluide lorsqu'il subit une détente de Joule - Kelvin. Si  $\Delta T = 0$ , le fluide suit bien la deuxième loi de Joule.*