Sommaire du chapitre 3

- 3.1. Introduction.
- 3.2. La fonction d'état Enthalpie pour les gaz parfaits.
- 3.3. Travail utile.
- 3.4. La fonction d'état Enthalpie... dans le cas général.
- 3.5. Bilans d'enthalpie.
- 3.6. Systèmes avec transvasement.
- 3.7. Systèmes isobares.
- 3.8. Synthèse.
- 3.9. Turbines à gaz et turboréacteurs.

3.1. Introduction

Nous allons voir dans ce chapitre que l'enthalpie est une fonction d'état définie très simplement par la relation :

$$H = U + pV$$

La fonction enthalpie est une manière -différente de l'énergie interne- de comptabiliser/représenter l'énergie d'un système.

Elle est liée aux échanges d'énergie, à travers la relation :

$$\Delta \mathbf{H} = \mathbf{Q} + \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{p}\mathbf{V}) = \mathbf{Q} + \mathbf{W}^*$$

... où \mathbf{W}^* représente le **travail utile**, avec $\mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{pV})$ qui représente :

- 1. Le travail réellement disponible pour un utilisateur extérieur au système... mais **pour les systèmes avec transvasement** seulement.
- 2. Le travail autre que celui des forces de pression... mais pour les **systèmes isobares** seulement.

Quand va-t-on utiliser l'enthalpie plutôt que l'énergie interne ?

- → Par exemple, dans le cas des systèmes avec transvasement quand on voudra déterminer le travail reçu par un utilisateur extérieur au système (une machine)... ou bien le travail fourni au système par un utilisateur extérieur (une machine) ... le travail utile, W*.
- → Ou bien dans le cas des systèmes isobares lorsque qu'on veut calculer directement un autre travail que celui des forces de pression ... le travail utile, W*.

3.1. Introduction

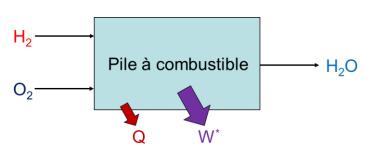
Quand va-t-on utiliser l'enthalpie plutôt que l'énergie interne ?

- → Par exemple, dans le cas des systèmes avec transvasement quand on voudra déterminer le travail reçu par un utilisateur extérieur au système (une machine)... ou bien le travail fourni au système par un utilisateur extérieur (une machine) ... le travail utile, W*.
- → Ou bien dans le cas des systèmes isobares lorsque qu'on veut calculer directement un autre travail que celui des forces de pression ... le travail utile, W*.

En pratique, l'enthalpie H est donc essentiellement utilisée pour les systèmes avec transvasement, les cycles ouverts, et les systèmes isobares.







Dans les autres cas, le travail utile n'a pas de sens physique intéressant.

3.2. La fonction d'état Enthalpie pour les gaz parfaits

La définition générale de la **fonction d'état enthalpie H** ne dépend (évidemment) pas du système :

$$\mathbf{H} = \mathbf{U} + \mathbf{p}\mathbf{V}$$

L'enthalpie H possède les mêmes propriétés générales que l'énergie interne U :

- Pour un système donné dont les variables d'état sont connues, il n'y a qu'une seule valeur possible de H.
- dH est une différentielle totale exacte, si bien que l'intégrale $\int_{\text{Etat 1}}^{\text{Etat 2}} dH$ ne dépend pas du chemin suivi (des états intermédiaires).
- Enfin, on ne sait pas calculer la valeur exacte de l'enthalpie H. On sait seulement calculer ses variations.

... et pour les gaz parfaits, il est facile de déterminer les variations de l'enthalpie en fonction de celles de U et du produit pV :

$$dH=dU+d(pV)=nc_VdT+d(nRT)=n(c_V+R)dT$$
 ... et donc :
$$\frac{\text{Relation de Mayer}}{dH=nc_PdT}:c_P=c_V+R$$

3.2. La fonction d'état Enthalpie pour les gaz parfaits

$$dH = nc_P dT$$

La relation ci-dessus montrent donc que comme l'énergie interne U, l'enthapie H d'un gaz parfait ne dépend que de la température...

... ou bien l'enthalpie H d'un gaz parfait ne dépend pas de la pression ni du volume.

- ... ceci pour la <u>même raison</u> :
- → Parce qu'un gaz parfait se comporte comme un gaz à pression nulle... sans interaction (choc) entre les molécules, et ceci quelle que soit la pression réelle.
- \rightarrow II faut bien noter que la relation $\Delta H = nc_P \Delta T$ est valable quelle que soit la transformation thermodynamique : échange de chaleur et/ou de travail ... conditions quasistatiques ou pas...
- ightarrow Enfin, on utilise souvent $\Delta H=nc\Delta T$ pour les solides et les liquides car on considère que leur état dépend peu de la pression et du volume. On ne fait alors plus la distinction entre c_V et c_P
 - Pour un solide ou un liquide → enthalpie H ≈ énergie interne U.

3.3. Travail utile

3.3.1 Définition

Rappel:

 $\Delta \mathbf{H} = \Delta \mathbf{U} + \Delta(\mathbf{pV})$, et on définit donc le travail utile de la même manière $\rightarrow \mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{pV})$

Mais pourquoi est-ce que ce travail W* serait-il « utile » ?

... et bien parce que le travail W échangé par le système général n'est pas toujours « utile ».

Le travail échangé avec un système peut avoir deux origines bien différentes du point de vue de l'utilisateur (une personne qui construit/utilise une machine) :

- Travail des forces de pression W_p avec l'atmosphère ou avec des réservoirs lié au transfert des fluides.
 - → aucun intérêt pratique pour l'utilisateur (voir <u>les exercices de la bouteille</u>).
- 2. Travail échangé directement entre le système et une machine motrice ou réceptrice
 → intérêt pratique pour l'utilisateur.
 - \rightarrow on peut -souvent, mais pas tout le temps- le déterminer en calculant le travail utile, $\mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{pV})$.

→ 4.6.3

3.3. Travail utile

3.3.1 Définition

Le travail échangé avec un système peut avoir deux origines bien différentes du point de vue de l'utilisateur :

- 1. Travail des forces de pression W_p avec l'atmosphère ou avec des réservoirs.
- 2. Travail échangé directement entre le système et une machine motrice ou réceptrice
 - → intérêt pratique pour l'utilisateur
 - \rightarrow on peut -souvent, mais pas tout le temps- le déterminer en calculant le travail utile, $\mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{pV})$.

Pour qu'un travail W_P ou W^* soit récupéré par l'utilisateur, il faut un dispositif permettant la transmission de cette énergie, comme :

- Un arbre tournant $\rightarrow \dot{W}^* = C. \omega$
- Une **bielle** ou un **arbre oscillant** \rightarrow $\dot{W}^* = \vec{F}.\dot{\vec{x}}$ ou $\dot{W}_P = \vec{F}.\dot{\vec{x}}$
- Des connecteurs électriques $\rightarrow \dot{W}^* = U.I$

Finalement <u>le travail W du paragraphe 2.1.1</u> peut être un travail des forces de pression W_p , un travail utile W^* , ou bien encore la somme des deux $W = W_p + W^*$.

Nous n'avions donc pas fait la distinction → parce qu'on s'intéressait au système.

Le travail utile $W^* = W + \Delta(pV)$ est une quantité relative à l'utilisateur.

3.3. Travail utile

3.3.2 Travail utile W* lors d'une compression ou détente quasistatique

Dans le cas général, $\mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{pV})$... ou bien, pour des travaux élémentaires $\rightarrow \delta \mathbf{W}^* = \delta \mathbf{W} + \mathbf{d}(\mathbf{pV})$

Lors d'une compression ou d'une détente quasistatique, on a : $\delta W = -pdV$.

Et par conséquent :
$$\delta W^* = -pdV + d(pV) = -pdV + pdV + Vdp$$

Sous forme intégrée $W^* = \int V dp$

Ces expressions ne sont valables <u>que</u> pour des **compressions** ou **détentes quasistatiques**. (Mais pour *tout type de système*.)

3.3. Travail utile

3.3.2 Travail utile W* lors d'une compression ou détente quasistatique

Sous forme élémentaire $\delta W^* = V dp$

Sous forme intégrée $\mathbf{W}^* = \int \mathbf{V} \mathbf{dp}$

Exemple avec les compressions ou détentes quasistatiques isothermes d'un gaz parfait :

$$W^* = \int_{p_i}^{p_f} V. dp \rightarrow W^* = \int_{p_i}^{p_f} nRT \frac{dp}{p} \rightarrow$$

$$W^* = nRT \times \ln\left(\frac{p_f}{p_i}\right) = -nRT \times \ln\left(\frac{V_f}{V_i}\right)$$

On s'aperçoit donc que pour un gaz parfait et lors de compressions ou détentes quasistatiques isothermes, et uniquement dans ce cas on a $W^* = W_p$.

Pourquoi?

... parce que si la **température** T est **constante**, le **produit pV** l'est **aussi**.

Et puisque $W^* = W + \Delta(pV)$, alors $W^* = W$. (Ici W_p)

On n'aurait en fait pas eu besoin de faire ce calcul puisque <u>on connaissait déjà l'expression de</u> W_p .

3.4. La fonction d'état Enthalpie... dans le cas général

Enthalpie *molaire* ou *massique h* → expression mathématique

Appliqué à l'enthalpie molaire ou massique h, le premier principe s'écrit :

$$dh = \delta Q + \delta W^*$$

Rappel: en utilisant les variables T et p:

 $\delta Q = c_P . dT + k . dp$ où k est la chaleur de compression isotherme.

(notée h sur la diapo du chapitre 2.)

... et pour le travail utile δW^* , on peut choisir une situation qui nous arrange puisque le résultat ne dépend pas du chemin suivi.

→ transformation quasistatique avec seulement des forces de pression :

$$\delta W^* = v. dp$$

Du coup,

$$dh = c_p. dT + (k + v). dp$$

Et, dans le cas général,
$$k = (c_v - c_p) \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_v \rightarrow dh = c_p . dT + \left((c_v - c_p) \left[\frac{\partial T}{\partial p} \right]_v + v \right) . dp$$

Et pour un gaz parfait, $k = -v \rightarrow$

$$dh = c_p. dT$$

ou

$$\Delta h = c_p . \Delta T$$

3.5. Bilans d'enthalpie

Comme pour l'énergie interne, le principe général d'un exercice de thermodynamique qui fait appel à l'enthalpie consiste à écrire une <u>équation-bilan</u> où apparaissent d'un côté les variations de la fonction d'état enthalpie et de l'autre les échanges de chaleur et de travail.

Pour un gaz parfait
$$\rightarrow$$
 $\Delta H = nc_P \Delta T = Q + W^*$ ou bien $\Delta H = mc_P \Delta T = Q + W^*$... par unité de masse

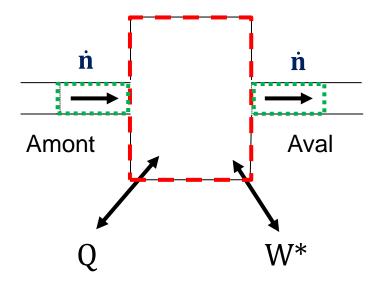
Sur les trois termes que comporte cette équation, on peut en déterminer deux et on en déduit le troisième (sinon, l'exercice n'a pas de sens...).

3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.1 Systèmes avec **transvasement** → <u>définition</u>

Les systèmes avec transvasement sont des <u>systèmes ouverts</u> d'où rentre et sort en permanence la même quantité de matière.

Les systèmes avec transvasement que l'on rencontre/utilise le plus souvent sont les **compresseurs** et les **turbines**, les **moteurs à air comprimé**, les **détendeurs** (détente de Joule-Thomson), les **échangeurs de chaleur** ...

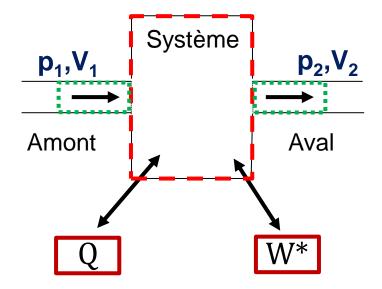


3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.2 Bilan d'énergie dans les systèmes avec transvasement

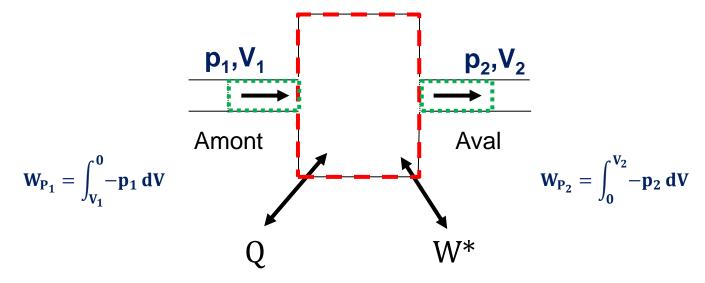
On considère le cas le plus général : système avec transvasement pendant un temps (élémentaire) $\Delta t \rightarrow$ le système échange :

- 1. ...une quantité de matière +n moles côté 1 correspondant à un volume V_1 à la pression p_1 .
- 2. ...une quantité de matière -n moles côté 2 correspondant à un volume V_2 à la pression p_2 .
- 3. ...un travail utile élémentaire **W*** et une quantité de chaleur élémentaire **Q** à travers les parois du système.



3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.2 Bilan d'énergie dans les systèmes avec transvasement



... et le bilan d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = Q + W^* + \int_{V_1}^{0} -p_1 dV + \int_{0}^{V_2} -p_2 dV$$

... c'est-à-dire:

$$\Delta U = Q + W^* + p_1 V_1 - p_2 V_2 = Q + W^* - \Delta(pV)$$

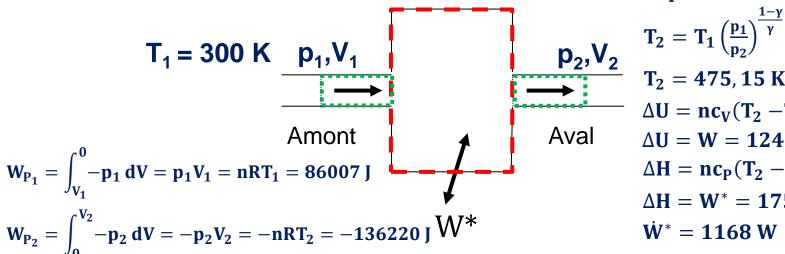
... on en déduit :

$$\Delta U + \Delta(pV) = \Delta(U + pV) = Q + W^*$$
 et donc

$$\Delta H = Q + W^*$$

3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.3 Exercice : cas d'un compresseur



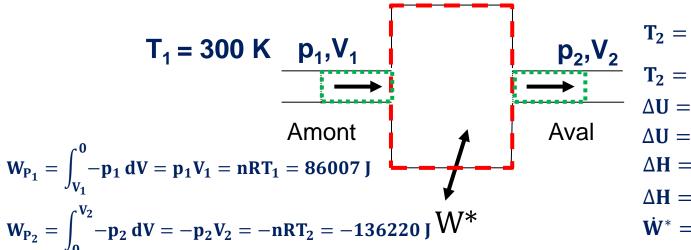
$$\begin{split} & T^{\gamma}p^{1-\gamma} = Cte \\ & T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ & T_2 = 475, 15 \text{ K avec } \gamma = 1, 4 \\ & \Delta U = nc_V (T_2 - T_1) = 124936 \text{ J} \\ & \Delta U = W = 124936 \text{ J} \\ & \Delta H = nc_P (T_2 - T_1) = 175150 \text{ J} \\ & \Delta H = W^* = 175150 \text{ J} \\ & \dot{W}^* = 1168 \text{ W} \end{split}$$

Un compresseur porte 1 kg d'air ($c_P = 29 \text{ J/mol/K}$) de $T_1 = 300 \text{ K}$ et $p_1 = 1 \text{ bar à } p_2 = 5 \text{ bar}$. On suppose la compression **adiabatique quasistatique** et que l'air est un GP. Déterminer :

- La température de l'air en fin de compression.
- La variation d'énergie interne U de l'air. Sa variation d'enthalpie H.
- Le travail du moteur qui entraîne le compresseur (le travail utile W*).
- Le travail de l'atmosphère... et celui du réservoir qui reçoit le gaz.
- … le temps nécessaire pour le compression est de 2 minutes et 30 secondes
 → quelle est la puissance du moteur ?

3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.3 Exercice : cas d'un compresseur



$$\begin{split} & T^{\gamma}p^{1-\gamma} = Cte \\ & T_2 = T_1 \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} \\ & T_2 = 475, 15 \text{ K avec } \gamma = 1, 4 \\ & \Delta U = nc_V (T_2 - T_1) = 124936 \text{ J} \\ & \Delta U = W = 124936 \text{ J} \\ & \Delta H = nc_P (T_2 - T_1) = 175150 \text{ J} \\ & \Delta H = W^* = 175150 \text{ J} \\ & \dot{W}^* = 1168 \text{ W} \end{split}$$

Un compresseur porte 1 kg d'air ($c_p = 29 \text{ J/mol/K}$) de $T_1 = 300 \text{ K}$ et $p_1 = 1 \text{ bar à } p_2 = 5 \text{ bar}$.

On suppose la compression adiabatique quasistatique et que l'air est un GP. Déterminer :

- La température de l'air en fin de compression.
- La variation d'énergie interne U de l'air. Sa variation d'enthalpie H.
- Le travail du moteur qui entraîne le compresseur (le travail utile W*).
- Le travail de l'atmosphère... et celui du réservoir qui reçoit le gaz.
- … le temps nécessaire pour le compression est de 2 minutes et 30 secondes
 → quelle est la puissance du moteur ?

Et on vérifie bien que
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(pV) = 124936 + 136220 - 86007 = 175150 J$$

3.6. Systèmes avec transvasement

3.6.4 Détente de Joule-Thomson

Une détente de Joule Thomson est un transvasement qui s'effectue sans travail utile (pas de machine) et sans échange de chaleur.

Il s'agit d'une situation assez fréquente :

- ... robinet ou vanne légèrement ouverts > chute de pression sans échange de chaleur.
- ... étranglement dans un tuyau ou passage d'un fluide dans un capillaire → détendeur des machines frigorifiques.
- ... écoulement à travers certains milieux poreux.



Le bilan d'énergie donne :

$$\Delta H = Q + W^* = 0$$

La détente de Joule-Thomson est une détente isenthalpique.

Ce qui signifie que la détente de Joule-Thomson d'un gaz parfait est aussi isotherme... mais avec un gaz réel, on observera une chute de température.

3.7. Systèmes isobares

3.7.1 Bilan d'énergie dans les systèmes isobares

Comme pour les systèmes avec transvasement, on considère **séparément** le travail des **forces de pression** et le **travail utile** :

$$\Delta U = Q + W^* + W_{p_{ext}}$$

... c'est-à-dire:

$$\Delta U = Q + W^* + \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{ext}} \, dV = Q + W^* + \int_{V_1}^{V_2} -p_{\text{ext}} \, dV$$
$$\Delta U = Q + W^* - p\Delta V = Q + W^* - \Delta(pV)$$

... ou bien :

$$\Delta U + \Delta(pV) = \Delta H = Q + W^*$$

Les cas des systèmes isobares et des systèmes avec transvasement sont les deux principaux exemples où s'applique la relation $\Delta H = Q + W^*$.



Cette relation ne s'applique pas et ne s'utilise donc pas dans les autres cas !

... Parce que $W^* = W + \Delta(pV)$ ne représentera... rien d'utile pour les calculs.

3.7. Systèmes isobares

3.7.1 Bilan d'énergie dans les systèmes isobares

Comme pour les systèmes avec transvasement, on considère **séparément** le travail des **forces de pression** et le **travail utile** :

$$\Delta U = Q + W^* + W_{p_{ext}}$$

... c'est-à-dire:

$$\Delta U = Q + W^* + \int_{V_1}^{V_2} -p_{ext} dV = Q + W^* + \int_{V_1}^{V_2} -p. dV$$

$$\Delta U = Q + W^* - p\Delta V = Q + W^* - \Delta(pV)$$

... ou bien:

$$\Delta U + \Delta(pV) = \Delta H = Q + W^*$$

Les cas des systèmes isobares et des systèmes avec transvasement sont les deux principaux exemples où s'applique la relation $\Delta \mathbf{H} = \mathbf{Q} + \mathbf{W}^*$.



Cette relation ne s'applique pas et ne s'utilise donc pas dans les autres cas!

... Parce que $W^* = W + \Delta(pV)$ ne représentera... **rien d'utile** pour les calculs.

Et il est important de bien réaliser ici que le travail utile $\mathbf{W}^* = \mathbf{W} + \Delta(\mathbf{p}\mathbf{V})$ n'a pas la même signification dans le cas des systèmes isobares :

→ travail autre que celui des forces de pression,

et pour les systèmes avec transvasement : -> travail autre que les travaux de transvasement.

3.7. Systèmes isobares

3.7.2 Exemple des changements de phase

Définition : la chaleur latente de changement de phase est la quantité de chaleur associée à un changement de phase à pression constante.

Le système qui change de phase étant isobare et le travail utile nul, on peut écrire :

$$\Delta H = Q + W^* = Q$$

→ La chaleur latente de changement de phase correspond donc à une variation d'enthalpie. On peut d'ailleurs parler d'enthalpie de changement de phase.



3.7. Systèmes isobares

3.7.3 Exercice : vaporisation de l'eau.

Pour **vaporiser** 1 g d'eau à 373,15 K sous la pression de 1,01325 bar, il faut fournir 2257 J → Déterminer ΔH et ΔU en supposant que la vapeur est un gaz parfait et en négligeant le volume de la phase liquide initiale.

$$\Delta H = Q + W^* = Q = 2257 J$$

$$\Delta U = \Delta H - \Delta(pV) = \Delta H - p\Delta V \approx \Delta H - pV_{vapeur}$$

Le volume d'un gramme de vapeur d'eau est de :

$$V_{\text{vapeur}} = \frac{\text{nRT}}{\text{p}} = \frac{\frac{\text{m}}{\text{M}}\text{RT}}{\text{p}} = \frac{\frac{1}{18} \times 8,314 \times 373,15}{101325} = 1,701 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

Et donc :
$$\Delta U \approx \Delta H - pV_{vapeur} = 2257 - \frac{1}{18} \times 8,314 \times 373,15 = 2257 - 172 = 2085 J$$

Que veut dire ce résultat ?

→ Quand on vaporise 1 g d'eau, on doit fournir 2257 J : 2085 J servent donc à accroitre l'énergie interne U de l'eau et 172 J servent à repousser l'atmosphère.

→ 3.9

3.8. Synthèse

3.8.1 Transformations particulières pour les gaz parfaits

	Echange de chaleur isobare	Echange de chaleur isochore	Comp./dét. adiabatique quasistatique	Comp./dét. isotherme quasistatique	Détente isenthalpique
Q	$nc_P\Delta T$	$nc_V\Delta T$	0 J	$nRT \cdot ln(V_2/V_1)$	0 J
W	$-nR\Delta T$	0 J	nc _V ∆T ⊾	$-nRT \cdot ln(V_2/V_1)$	0 J
W*	0 J	nRΔT	$nc_P\Delta T$	$-nRT \cdot ln(V_2/V_1)$	0 J

$$\underline{\text{Ou bien}} \, \mathbf{W} = \frac{\mathbf{p}_2 \mathbf{V}_2 - \mathbf{p}_1 \mathbf{V}_1}{\gamma - 1}$$

Le travail utile W* représente le travail reçu/fourni par l'utilisateur... si transvasement. Le travail utile W* représente le travail autre que W_p...

si isobare.



Et pour les compressions et détentes adiabatiques quasistatiques :

$$TV^{\gamma-1} = Cte$$

 $pV^{\gamma} = Cte$
 $T^{\gamma}p^{1-\gamma} = Cte$

3.8. Synthèse

3.8.2 Questions importantes... mais pas si simples

- → Les moteurs à combustion interne (essence et diesel) sont destinés à produire un travail utile... alors pourquoi a-t-on fait les calculs de cycle sans connaître ni utiliser l'enthalpie ?
 - 1. ... parce qu'il n'y a pas de transvasement pendant les étapes de compression et de détente adiabatiques quasistatiques → on ne peut pas utiliser l'enthalpie et dans ce cas particulier, le travail récupéré sur le vilebrequin est le travail des forces de pression.
 - 2. ... parce que les travaux d'aspiration et de refoulement s'annulent.
- → ... oui mais alors, pourquoi a-t-on également <u>étudié</u> le **cycle de Carnot** sans connaître ni utiliser l'enthalpie... **alors que les compressions/détentes se font avec** transvasement (dans des <u>machines ouvertes</u>) ?
 - 1. ... parce qu'avec un gaz parfait, les **travaux** de la **compression** et de la **détente adiabatiques quasistatiques s'annulent** ...mais il est vrai que si on cherche à calculer les travaux utiles W*, il faut utiliser l'enthalpie.
 - 2. ... parce qu'avec un gaz parfait le travail utile est égal au travail total sur les isothermes quasistatiques puisque $\Delta(pV)$ est nul (... ou bien : les travaux d'aspiration et de refoulement s'annulent sur ces transformations).

3.8. Synthèse

- 3.8.3 En résumé, quand utiliser l'enthalpie?
 - → L'enthalpie est une fonction thermodynamique très importante. Elle est beaucoup utilisée par exemple en thermodynamique appliquée : centrales électriques à vapeur, machines frigorifiques, pompes à chaleur, turbine à gaz, piles à combustible...

... parce qu'elle est construite de manière à permettre facilement le calcul du travail utile grâce aux relations $\Delta H = nc_P \Delta T = Q + W^*$ ou bien $\Delta H = mc_P \Delta T = Q + W^*$

- → L'enthalpie s'utilise avec tous types de matériaux (fluides & solides) lorsqu'on rencontre :
 - 1. Des **systèmes avec transvasement** et des **cycles ouverts** : compresseur, turbine, échangeurs de chaleur... ... car dans ce cas, *le travail utile W* représente le travail reçu/fourni par l'utilisateur*.
 - 2. Des **systèmes isobares** (thermodynamique chimique)... ...car dans ce cas *le travail* utile W^* représente le travail autre que le travail des forces de pression W_p .
- → Dans la suite du chapitre, on l'appliquera à l'étude des turbines à gaz qui sont des modélisées par des cycles ouverts avec des composants avec transvasement. On ne déterminera donc que les travaux utiles W* (on oubliera momentanément le travail W).
- → En TD, on l'appliquera également aux compresseurs, aux turbines, et aux moteurs à air comprimé.