

CHAPITRE 6 LE PREMIER PRINCIPE

I CONCEPT GENERAL D'ENERGIE

L'**énergie totale** d'un système est la **somme de toutes les formes d'énergie** de ce système et dépend donc de l'ensemble des paramètres définissant les différentes formes d'énergie:

$$E_t = E(h, v, q, M, m, T, P, V, St) \\ E_p \quad E_c \quad E_{el} \quad E_m \quad E_{nuc} \quad U$$

La **variation d'énergie totale** d'un système est la **somme des variations de toutes les formes d'énergie** de ce système

$$\Delta E_t = \Delta E_p + \Delta E_c + \Delta E_m + \Delta E_{el} + \Delta E_{nuc} + \Delta U$$

En général on ne s'intéresse qu'aux formes d'énergie qui varient pour étudier un problème:

la mécanique s'intéresse à l'énergie potentielle et à l'énergie cinétique

le magnétisme s'intéresse à l'énergie magnétique

l'électricité s'intéresse à l'énergie électrique

le nucléaire s'intéresse à l'énergie nucléaire.

Toute transformation correspond à des modifications énergétiques:

-Lorsque l'énergie d'un système varie, la variation d'énergie de ce système est égale à la somme des quantités d'énergie qu'il échange avec son environnement: échanges d'énergie sous forme de travail (W)

et sous forme de chaleur (Q): $\Delta E = W + Q$

Cette relation est toujours vraie, que la transformation soit réversible ou irréversible à condition de prendre en compte toutes les formes d'énergie qui interviennent et tous les échanges d'énergie qui ont lieu avec le système.

On peut aussi observer des transformations sans qu'il y ait variation de l'énergie totale du système, il y a alors transformation d'une forme d'énergie en une autre. C'est le cas des systèmes isolés : **l'énergie totale d'un système isolé est constante.**

II UN ENONCE DU PREMIER PRINCIPE

Parmi divers énoncés équivalents possibles en voici un:

L'énergie de l'univers est constante

Cet énoncé doit se comprendre: lors de toute transformation observable, l'énergie totale est constante.

III APPLICATION A LA THERMODYNAMIQUE

En thermodynamique, on s'intéresse aux transformations où l'énergie intervenant est **l'énergie interne U** qui dépend des paramètres **pression P, température T, Volume V et structure St**. On peut distinguer 2 cas:

1- il n'y a pas d'autre forme d'énergie qui varie

$$\Delta E_p = \Delta E_c = \Delta E_{el} = \dots = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{\Delta U = W + Q} \quad \boxed{dU = \delta W + \delta Q}$$

c'est le cas des problèmes purement thermiques

2- il y a d'autres formes d'énergie qui varient: il faut alors les prendre en compte, par exemple:

énergie mécanique $\Rightarrow$ $\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = W + Q$

c'est le cas des écoulements par exemple

énergie électrique $\Rightarrow$ $\Delta U + \Delta E_{el} = W + Q$

c'est le cas des piles par exemple.

Nature particulière de l'énergie interne: l'origine de l'énergie interne est microscopique. Elle provient des propriétés individuelles des molécules: agitation moléculaire, liaisons entre les atomes dans la molécule et liaisons entre les molécules. De ce fait on ne dispose pas de formules mathématiques simples, comme il en existe pour les autres formes d'énergie

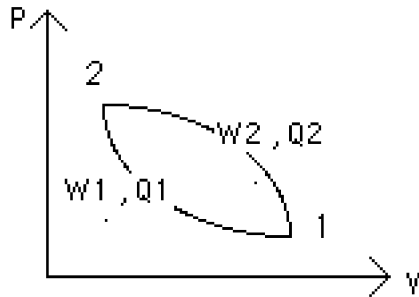
($E_p = mgh$, $E_c = \frac{1}{2} mv^2$). De plus, contrairement aux autres formes d'énergie, l'énergie interne dépend de plusieurs paramètres:

- d'une part les paramètres P , T , V toujours liés entre eux par une relation $f(P, T, V) = 0$
- d'autre part la structure St .

L'énergie interne, comme toute forme d'énergie, est une grandeur extensive: l'énergie interne U d'une masse m est: $U = m u$, où u est l'énergie interne massique.

IV APPLICATION AUX TRANSFORMATIONS

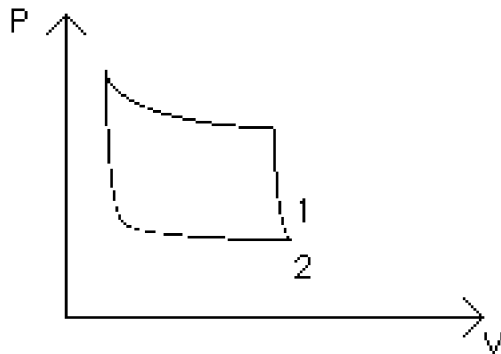
1 Transformations ouvertes



$$\Delta U_{12} = W_1 + Q_1 = W_2 + Q_2$$

Au cours d'une transformation, la variation d'énergie est indépendante du chemin suivi et ne dépend que de l'état initial et de l'état final. C'est un des énoncés du premier principe connu sous le nom de: principe de l'état initial et de l'état final.

2 transformations fermées, cycles



$$\Delta U = 0$$

$$W = -Q$$

V EXPRESSION SIMPLIFIEE DU PREMIER PRINCIPE

Au cours d'une transformation infinitésimale

$$dU = \delta W + \delta Q$$

Pour un système soumis uniquement à des forces de pression, et pour une transformation réversible

$$\delta W = -P dV$$

$$dU = \delta Q - P dV$$

Dans le cas d'une transformation isochore (V constant)

$$dU = \delta Q_V$$

$$Q_V = \Delta U$$

VI ENTHALPIE

1 Définition de l'enthalpie

On peut créer une fonction d'état en combinant des fonctions d'état existantes.

L'enthalpie H se construit à partir de l'énergie interne:

$$\boxed{H = U + PV}$$

C'est une fonction d'état. C'est une fonction énergétique d'utilisation parallèle à l'énergie interne U .

L'enthalpie est une grandeur extensive. L'enthalpie H d'une masse m est:

$$H = mh, \text{ où } h \text{ est l'enthalpie massique}$$

2 Expression simplifiée de l'enthalpie

Pour une transformation infinitésimale réversible où le système est soumis uniquement à des forces de pression:

$$dH = dU + P dV + V dP = \delta Q + \delta W + P dV + V dP$$

$$\delta W = -P dV \Rightarrow dH = \delta Q - P dV + P dV + V dP$$

$$\boxed{dH = \delta Q + V dP}$$

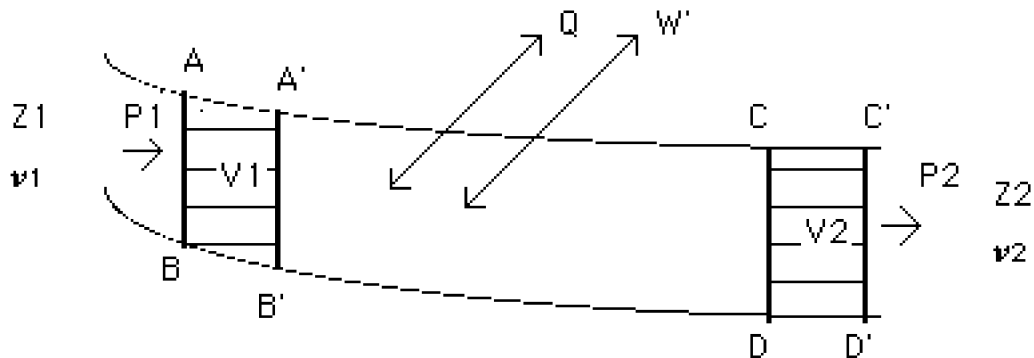
$$\boxed{dH = \delta Q + \delta W'}$$

3 Transformation isobare

Dans le cas d'une transformation isobare (P constant): $\delta Q_P = dH \Rightarrow \boxed{Q_P = \Delta H}$

4 Système ouverts

Dans le cas d'un système en écoulement (écoulement simple ou accompagné d'un échange de travail: compresseur, turbine, ...) l'expression du premier principe peut être modifiée pour la rendre plus simple à utiliser: considérons un système ABCD qui, après un temps t , se retrouve en A'B'C'D', en ayant échangé avec son environnement un travail mécanique W' (travail avec transvasement) et une quantité de chaleur Q :



Pour exprimer le premier principe dans le cas le plus général, il faut tenir compte de variations possibles d'altitude (z) et de vitesse (v):

$$W + Q = \Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c$$

La tranche A'B'AB étant commune à l'état initial et l'état final, la différence d'énergie entre les 2 états extrêmes se résume à la différence entre les énergies des tranches ABA'B' et CDC'D', respectivement indicées 1 et 2:

$$W + Q = (U_2 - U_1) + (E_{p2} - E_{p1}) + (E_{c2} - E_{c1})$$

W représente le travail total échangé entre le système et l'extérieur soit le travail mécanique avec transvasement W' (retrouvé sur l'arbre dans le cas d'une turbine) et le travail des forces de pression (travail de transvasement $P_1 V_1 - P_2 V_2$):

$$W' + P_1 V_1 - P_2 V_2 + Q = (U_2 - U_1) + (E_{p2} - E_{p1}) + (E_{c2} - E_{c1})$$

$$W' + Q = ((U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1)) + (E_{p2} - E_{p1}) + (E_{c2} - E_{c1})$$

$$W' + Q = (H_2 - H_1) + (E_{p2} - E_{p1}) + (E_{c2} - E_{c1})$$

$$W' + Q = (H_2 - H_1) + mg(z_2 - z_1) + \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

En utilisant l'enthalpie massique $h \Rightarrow H = mh$

$$W' + Q = m(h_2 - h_1) + mg(z_2 - z_1) + \frac{1}{2} m(v_2^2 - v_1^2)$$

$$\boxed{W' + Q = m \left\{ (h_2 - h_1) + g(z_2 - z_1) + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2) \right\}}$$

Rappel: le travail avec transvasement W' est donné par:
$$W' = \int_{V(P)} V(P) dP$$

Si $t = 1$ s, La masse devient un débit massique q_m , le travail W' une puissance mécanique P'_m et La quantité de chaleur Q une puissance thermique P_t .

$$P'_m + P_t = q_m \left\{ (h_2 - h_1) + g (z_2 - z_1) + \frac{1}{2} (v_2^2 - v_1^2) \right\}$$

5 Expressions simplifiées

- dans le cas de transformations où les variations d'énergie potentielle et d'énergie cinétique sont nulles ou négligeables: $W' + Q = \Delta H$

- dans le cas d'un écoulement adiabatique et n'échangeant pas de travail W' avec l'environnement: $h + gz + \frac{v^2}{2} = \text{constante}$

- en mécanique des fluides, où les écoulements sont souvent considérés isothermes, cette relation devient dans le cadre du théorème de Bernoulli:

$$\frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} + gz = \text{constante} \quad \text{où } \rho \text{ est la masse volumique}$$

VII EXPRESSIONS DIFFERENTIELLES GENERALES DE L'ENERGIE INTERNE ET DE L'ENTHALPIE

Les expressions générales de l'Energie Interne et de l'Enthalpie, dans le cas d'une transformation infinitésimale réversible d'un système thermodynamique peuvent être écrites directement:

$$dU = C_V dT + (\ell - P) dV$$

$$dH = C_P dT + (h + V) dP$$

Les chaleurs spécifiques peuvent être définies directement à partir des fonctions énergétiques:

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT} \right)_V$$

$$C_P = \left(\frac{dH}{dT} \right)_P$$

Les notions de travail et de chaleur ne sont plus utiles. Notons qu'en mécanique statistique les fonctions énergétiques U et H sont déduites directement des propriétés microscopiques des assemblées de molécules.

VIII APPLICATIONS AUX MOTEURS

On a, en parallèle:

$$\Delta U = W + Q$$

$$W = - \int_{P(V)} P(V) dV$$

à V constant $W = 0, Q_V = \Delta U$

à P constant

$$\Delta H = W' + Q$$

$$W' = \int_{V(P)} V(P) dP$$

$W' = 0, Q_P = \Delta H$

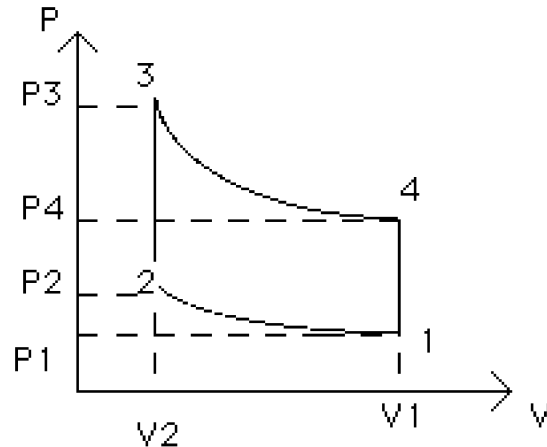
1 Moteur à allumage commandé, cycle de Beau de Rochas

Dans un moteur à allumage commandé, les 4 temps du cycle: compression, combustion, détente et remise des gaz à l'équilibre, ont lieu soupapes fermées: c'est un système fermé. Pour le cycle théorique, l'admission et l'échappement se recouvrent exactement et s'annulent.

La compression $1 \Rightarrow 2$ et la détente $3 \Rightarrow 4$ sont supposées adiabatiques

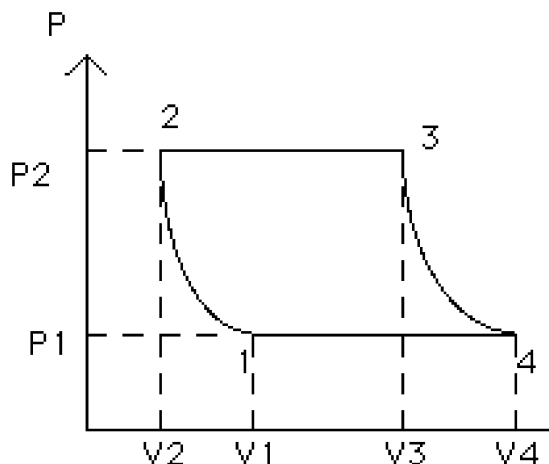
$$W = \Delta U = - \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

La combustion $2 \Rightarrow 3$ est supposée instantanée, donc isochore ($W = 0$) et adiabatique; le système est isolé: la variation d'énergie totale est nulle, il y a transformation d'énergie interne de structure $\Delta U(St)$, en énergie interne de température $\Delta U(T) = m C_V \Delta T$



2 Turbines à gaz, cycle de Joule

Les turbines comme les compresseurs sont des systèmes ouverts. Le cycle théorique des turbines à gaz est le cycle de Joule, constitué de 2 adiabatiques (compression $1 \Rightarrow 2$ et détente $3 \Rightarrow 4$) et de 2 isobares (combustion $2 \Rightarrow 3$ et remise des gaz à l'équilibre $3 \Rightarrow 4$).



La compression $1 \Rightarrow 2$ et la détente $3 \Rightarrow 4$ sont supposées adiabatiques:

$$W' = \Delta H = \int_{P_1}^{P_2} V dP$$

La combustion $2 \Rightarrow 3$ est supposée instantanée, isobare ($W' = 0$) et adiabatique; le système est isolé: la variation d'énergie totale est nulle, il y a transformation d'enthalpie de structure $\Delta H(St)$ en enthalpie de température:

$$\Delta H(T) = m C_p \Delta T$$

IX ENERGIE DE STRUCTURE

L'énergie interne et l'enthalpie dépendant de la structure des corps sont traitées indépendamment de l'énergie interne et de l'enthalpie dépendant des paramètres T , P et V . Dans ce dernier cas les paramètres étant liés par une relation $f(T, P, V) = 0$, leurs effets sont indissociables. On peut exprimer l'énergie interne et l'enthalpie en fonctions mathématiques simples de ces paramètres dans des cas particuliers. Ces fonctions dépendent en fait de 2 paramètres. On a le choix entre $U(T, P)$, $H(T, P)$, $U(T, V)$, $H(T, V)$, $U(P, V)$ et $H(P, V)$.

Pour ce qui est de la structure on ne dispose pas de relation mathématiques simples. En fait on établit des tableaux de valeurs établis expérimentalement. Il est alors nécessaire de définir une origine des énergies.

Enthalpie de formation standard:
périodique des éléments) est nulle à

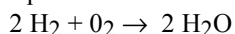
25 °C et 1 atm (état standard):

$$\Delta H_{H_2}^0 = 0, \Delta H_{He}^0 = 0, \Delta H_{Be}^0 = 0 \text{ etc...}$$

L'enthalpie des corps simples (corps du tableau

- **Structure intramoléculaire.**

Au cours des réactions chimiques, et plus particulièrement des combustions, ce sont les arrangements des atomes dans les molécules qui sont modifiés. Considérons par exemple la réaction de combustion de l'hydrogène:



L'enthalpie étant une fonction d'état, **la variation d'enthalpie au cours de la réaction est égale à l'enthalpie de l'état final moins l'enthalpie de l'état initial:**

$\Delta H = \Delta H_2 - \Delta H_1 = 2 \Delta H_{\text{H}_2\text{O}} - (2 \Delta H_{\text{H}_2} + \Delta H_{\text{O}_2})$, où les ΔH sont les enthalpies molaires.

Dans le cas des combustions on utilise les pouvoirs calorifiques, quantité d'énergie libérée par la combustion de l'unité de masse du carburant, ici l'hydrogène.

Bien sur, tout ceci peut être aussi fait pour l'énergie interne.

L'enthalpie intervient pour les réactions ayant lieu à pression constante (pouvoirs calorifiques à pression constante) et l'énergie interne à volume constant (pouvoirs calorifiques à volume constant).

Remarque: on appelle enthalpie sensible l'intégrale $\int_0^T C_p dT$

- Structure intermoléculaire

Au cours des changements d'états (transformation de phases), ce sont les liaisons entre les molécules qui sont modifiées entre les 2 états:

Soit l'ébullition de l'eau: $\text{H}_2\text{O}_{\text{liquide}} \Rightarrow \text{H}_2\text{O}_{\text{vapeur}}$

La variation d'enthalpie est égale à la différence entre les valeurs des enthalpies de formation de l'état liquide et de l'état vapeur et aussi à la chaleur latente:

$$\Delta H = \Delta H_{\text{H}_2\text{O vap}} - \Delta H_{\text{H}_2\text{O liq}} = L_V$$

ENTHALPIES DE FORMATION dans l'état de référence à 298.15 K

substance	ΔH_0 (kcal.mole ⁻¹)	substance	ΔH_0 (kcal.mole ⁻¹)
O ₂	0	CH ₄ (g)	- 17.90
H ₂	0	C ₂ H ₆ (g)	- 20.24
N ₂	0	C ₄ H ₁₀ (g) (n-butane)	- 29.812
NO	21.598	C ₄ H ₁₀ (g) (isobutane)	- 31.452
C (g)	171.628	C ₅ H ₁₂ (g) (n-pentane)	- 35.00
CO	- 26.415	C ₆ H ₆ (g)	19.82
CO ₂	- 94.0518	C ₂ H ₂ (g)	54.190
H ₂ O (g)	- 57.7979	C ₂ H ₄ (g)	12.500
H ₂ O (l)	- 68.3174	C ₂ H ₆ (g)	- 20.24

1 kcal = 4.1868 kJ