

T1 – FORMES D'ENERGIE

Programme ATS

Notions et contenus	Capacités exigibles
5. Formes d'énergie	
L'énergie fonction d'état Stockage de l'énergie	Citer différentes formes d'énergies et les paramètres les caractérisant ; énergie cinétique (vitesse), énergie potentielle (position), énergie électrostatique (tension), énergie magnétique (intensité)...
Énergie interne U d'un système Capacité thermique à volume constant dans le cas d'un gaz parfait Capacité thermique à volume constant d'une phase condensée considérée indilatable et	Associer la modification de la température, le changement de phase d'un système, à la variation d'énergie interne. Utiliser le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température pour un gaz parfait. Utiliser le fait que l'énergie interne ne dépend que de la température pour une phase condensée incompressible et indilatable.
6. Transferts d'énergie	
État d'équilibre d'un système	Proposer un jeu de paramètres d'état permettant de caractériser un état d'équilibre. Différencier un système ouvert d'un système fermé. Distinguer les grandeurs extensives et les grandeurs intensives.
10. Machines dithermes	
Théorèmes des moments	Calculer ou exploiter un titre massique en vapeur.

I) SYSTEME THERMODYNAMIQUE

Thermodynamique : Etude des propriétés de la matière liées aux échanges d'énergie et étude de leurs effets thermiques.

I)1) Différentes échelles

Différents types d'échelles sont utilisés pour décrire la matière :

- Echelle **macroscopique** : Distances perceptibles à l'œil. Distance caractéristique : $\text{mm} = 10^{-3} \text{ m}$. A cette échelle, la matière paraît continue.
- Echelle **microscopique** : Echelle correspondant aux tailles des particules constituant la matière (atomes ou molécules). Distance caractéristique : $\text{nm} = 10^{-9} \text{ m}$. A cette échelle, la matière paraît discontinue.
- Echelle **mésoscopique** : Echelle suffisamment étendue pour inclure un grand nombre de particules, de sorte que la matière paraisse continue, mais suffisamment fine pour que les grandeurs thermodynamiques (pression, température, ...) restent locales. Distance caractéristique : $\mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}$ à $\text{mm} = 10^{-3} \text{ m}$.

En thermodynamique, on s'intéresse à des systèmes qui contiennent un grand nombre de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. La thermodynamique ne décrit que des effets moyens dus au très grand nombre de particules contenu dans le système.

I)2) Système thermodynamique

Un système thermodynamique est constitué par de la matière située à l'intérieur d'une surface fermée, dite **surface de contrôle** (qui peut être réelle ou imaginaire). Tout ce qui n'est pas dans le système appartient au milieu extérieur.

Un **système ouvert**

Un **système fermé**

Un **système isolé**

Exemples :

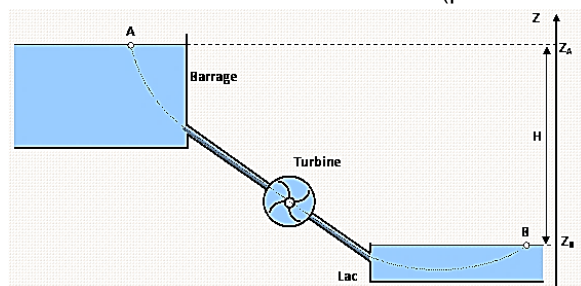
Thermos de café : Système = café / Surface de contrôle = parois du thermos / Le système est isolé.

Casserole d'eau sur plaque de cuisson : Système = eau / Surface de contrôle = casserole + couvercle / Le système est fermé : il n'échange pas de matière mais que de l'énergie avec l'extérieur (plaque, air).

Turbine dans une conduite :

Système = fluide en écoulement dans la conduite se trouvant à l'intérieur de la surface de contrôle définie à l'intérieur des pointillés.

Surface de contrôle : mi-matérielle (parois de la conduite et de la turbine), mi-imaginaire (sections d'entrée et de sortie du fluide).



Système ouvert.

I)3) Grandeurs, variables, fonctions et équations d'état

Grandeur d'état thermodynamique : grandeur physique qui caractérise l'état du système à un instant donné. On distingue les grandeurs extensives et les grandeurs intensives.

Grandeur extensive :

Grandeur intensive :

Certaines grandeurs intensives sont définies par la combinaison de grandeurs extensives :

Masse volumique : $\rho = \frac{m}{V}$ (unité : $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)

Grandeur massique intensive x (petite lettre) : $x = \frac{X}{m}$

X grandeur extensive (grande lettre en général)

m masse (kg)

Grandeur molaire intensive X_m : $X_m = \frac{X}{n}$

X grandeur extensive

n quantité de matière (mol)

Seul un petit nombre de grandeurs d'état indépendantes, appelées **variables d'état**, suffit à caractériser complètement le système thermodynamique. Les autres grandeurs d'état, qui s'en déduisent, sont appelées **fonctions d'état**. Exemple de variables d'état : pression P , Température T , Volume V , quantité de matière n ou masse m .

Une **équation d'état** est une relation mathématique entre les variables d'état d'un système, du type $f(P, V, T, n) = 0$, permettant de décrire l'état du système à l'équilibre thermodynamique. Exemple : Equation des gaz parfaits $PV = nRT$.

I)4) Modèle pour une phase gazeuse : le gaz parfait

Un gaz parfait est un modèle dans lequel les molécules n'interagissent que par des chocs (pas d'interactions moléculaires).

Equation d'état des gaz parfaits :

L'écriture précédente est appelée formulation **extensive**. Autres écritures possibles, sous forme **intensive** :

En faisant apparaître le volume molaire $V_m = \frac{V}{n}$: $P \cdot V_m = RT$

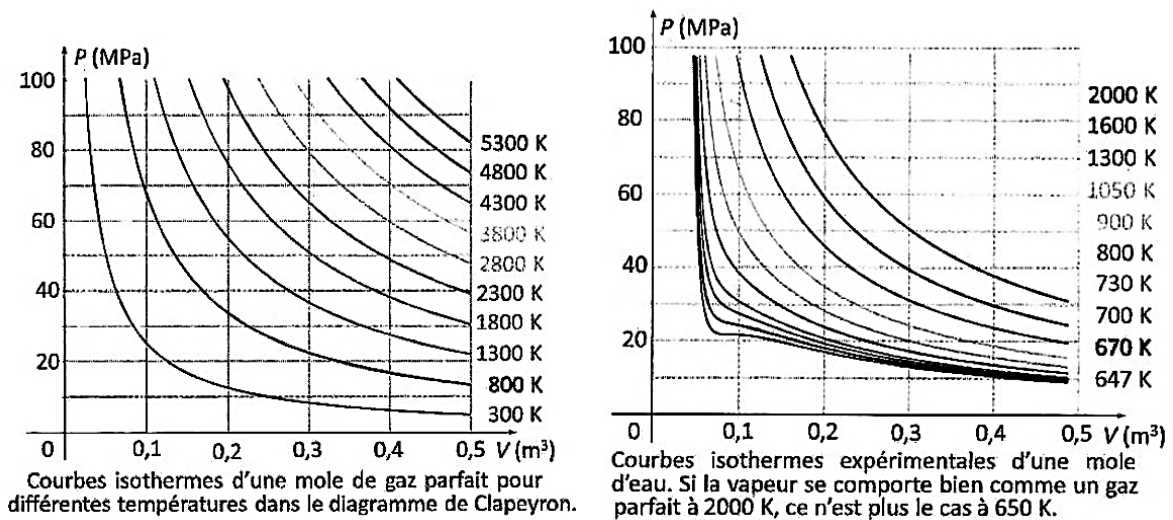
En faisant apparaître le volume massique $v = \frac{V}{m}$ et la masse molaire $M = \frac{m}{n}$: $P \cdot v = \frac{RT}{M}$

En faisant apparaître la masse volumique $\rho = \frac{1}{v} = \frac{m}{V}$ et la masse molaire $M = \frac{m}{n}$: $P = \frac{\rho RT}{M}$

Le gaz parfait est un modèle suffisant pour décrire le comportement d'un gaz réel sur un large domaine de pression, et loin de la température de liquéfaction.

Représentation dans le **diagramme de Clapeyron (P,v)** :

A température **T constante**, la courbe $P = f(V) = \frac{nRT}{V}$ représentant un gaz parfait est une hyperbole.



I)5) Modèle incompressible et indilatable pour une phase condensée

Phase condensée :

Une phase condensée est dite **incompressible** si son **volume ne varie pas lors d'une variation de pression**.

Une phase condensée est dite **indilatable** si son **volume ne varie pas lors d'une variation de température**.

Equation d'état d'une phase condensée incompressible et indilatable :

I)6) Equilibre d'un système thermodynamique

Un système est à l'**équilibre thermique** si

Lorsqu'un système est en équilibre thermique, il n'échange plus d'énergie avec le milieu extérieur, sa **température** est donc identique à celle du milieu extérieur.

Un système est à l'**équilibre chimique** si

Un système est à l'**équilibre mécanique** s'il

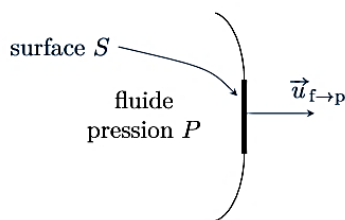
Lorsqu'un système est en équilibre mécanique, il n'y a plus de mouvement de la paroi le séparant du milieu extérieur, sa **pression** est donc identique à celle milieu extérieur.

Un système est à l'**équilibre thermodynamique** lorsque les 3 équilibres précédents sont atteints.

Lorsqu'un système est à l'**équilibre thermodynamique**, ses **variables d'état n'évoluent pas** : elles sont uniformes et stationnaires.

Rappel sur les forces de pression :

I)7) Température cinétique



La force exercée par un fluide dans lequel règne une pression P sur une paroi plane de surface S vaut

$$\vec{F}_p = P S \vec{u}_{f \rightarrow p}$$

où $\vec{u}_{f \rightarrow p}$ est le vecteur unitaire dirigé du fluide vers la paroi.

Qualitativement, la **température** mesure l'**énergie cinétique** du mouvement d'agitation thermique des molécules.

Unité : le ; lien avec les Celsius :

Si on s'intéresse au mouvement des particules (pour un gaz notamment), on peut quantifier l'agitation des molécules par la valeur moyenne de leurs vitesses. On définit la **vitesse quadratique moyenne** :

$$u = \sqrt{\langle v^2 \rangle} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n v_i^2}$$

On relie la **température cinétique** T d'un **gaz parfait monoatomique** à son énergie cinétique :

$$E_C = \frac{1}{2} m u^2 = \frac{3}{2} k_B T \text{ (pour une particule de masse } m)$$

avec $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ constante de Boltzmann.

II) ENERGIE INTERNE D'UN SYSTEME

II)1) Définition et cas général

Nous connaissons déjà les différentes formes d'énergie suivantes :

Forme d'énergie	Paramètre la caractérisant	Expression
énergie cinétique	vitesse	$E_c = \frac{1}{2}mv^2$
énergie potentielle	position	$E_{p_{pes}} = mgz + cste; E_{p_{el}} = \frac{1}{2}kx^2 + cste$
énergie électrostatique	tension	$E_{cond} = \frac{1}{2}Cu^2$
énergie magnétique	intensité	$E_{bobine} = \frac{1}{2}Li^2$

L'énergie totale d'un système est composée de son énergie mécanique E_m et de son **énergie interne U** :

L'énergie mécanique est constituée de l'énergie cinétique macroscopique E_C et de l'énergie potentielle E_P liée aux actions extérieures :

L'énergie interne est constituée de l'énergie cinétique microscopique (agitation des particules) et de l'énergie potentielle interne (interactions moléculaires) :

L'énergie interne d'un corps dépend en général de 2 variables d'état, par exemple sa température et son volume.

II)2) Cas du gaz parfait

Dans le cas du gaz parfait, l'énergie potentielle interne est nulle : il n'y a pas d'interaction entre les molécules.

Pour un **gaz parfait monoatomique**, l'énergie interne de N particules de gaz, devient donc (d'après I)7) :

$$U = N \frac{3}{2} k_B T = n N_A \frac{3}{2} k_B T = \frac{3}{2} nRT \text{ avec } R = N_A \cdot k_B$$

Avec :

$$n =$$

$$N_A =$$

$$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'énergie interne d'un gaz parfait monoatomique ne dépend que d'une seule variable d'état : la température T . Elle s'exprime de la façon suivante :

$$U =$$

$$U_m =$$

L'énergie interne molaire d'un **gaz parfait** polyatomique ne dépend également que de la température :

$$U_m = U_m(T)$$

On définit la **capacité thermique à volume constant** C_V d'un système fermé de la façon suivante :

$$C_V =$$

On peut aussi définir les capacités thermiques massiques c_V et molaire $C_{V,m}$ (**grandeurs intensives**) :

$$c_V = \frac{C_V}{m} = \frac{\partial u}{\partial T} \text{ (J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}\text{)} \quad \text{et} \quad C_{V,m} = \frac{C_V}{n} = \frac{\partial U_m}{\partial T} \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$$

Pour un **gaz parfait monoatomique** (par exemple l'Argon), l'énergie interne ne dépendant que de la température T , la capacité thermique à volume constant s'écrit :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} =$$

Pour un **gaz parfait diatomique** (par exemple le dioxygène, ou l'air), l'énergie interne s'écrit (admis) :

$$C_V = \frac{\partial U}{\partial T} =$$

Ordre de grandeur : $c_{V,air} \approx 700 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

II)3) Cas de la phase condensée incompressible et indilatable

Pour une **phase condensée incompressible et indilatable**, le volume V pouvant être considéré comme constant, l'énergie interne molaire peut être considérée comme fonction uniquement de la température T :

Ordre de grandeur : $c_{eau\ liquide} \approx 4000 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

$$c_{eau\ solide} \approx 2000 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$$

III) CORPS PUR DIPHASE EN EQUILIBRE

Un **corps** est **pur** est constitué d'une seule espèce chimique. Il est **diphasé** lorsqu'il est présent sous deux phases, par exemple liquide et gaz. Les deux phases sont considérées en **équilibre** lorsque la quantité de matière de chaque phase n'évolue plus, et lorsque la pression P et la température T sont les mêmes pour les deux phases et n'évoluent plus non plus.

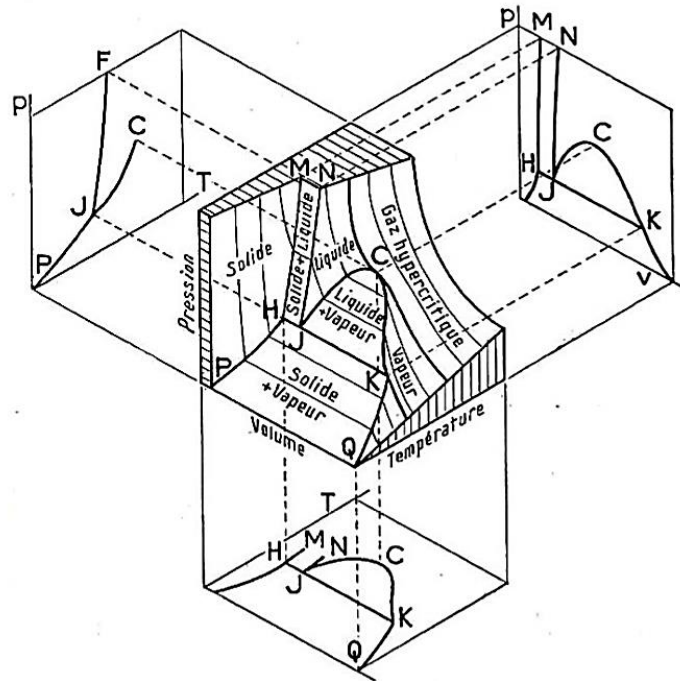
III)1) Diagramme de phases

On appelle **diagramme de phases** ou **diagramme d'état** une représentation graphique qui cartographie la ou les phase(s) stable(s) d'un échantillon de corps pur en fonction de 2 variables d'état, en général variables intensives.

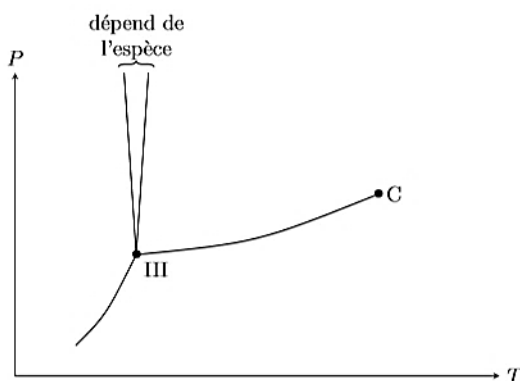
Diagramme de phases à trois dimensions (3D) (en fonction des 3 variables P, V, T) :

Projection en 2D
 Diagramme (Pression, Température)
 = **Diagramme (P,T)**
 Voir III)2)

Projection en 2D
 Diagramme (Pression, Volume)
 = **Diagramme (P,V)**
 Voir III)3)



Sur le diagramme 3D, on voit que la phase solide, liquide ou gazeuse de l'eau, ou la coexistence de 2 de ces phases, dépend des 3 variables (P, V, T). Cependant, ces 3 variables ne sont pas indépendantes les unes des autres, car liées par des équations d'état.



III)2) Diagramme de phases (P, T)

Sur ce diagramme, le volume V (ou volume massique v) n'est pas représenté, il faut donc le déduire d'une équation d'état.

La pente de la droite très inclinée dépend de l'espèce : pente positive en général, négative pour l'eau.

Sur ce diagramme, il faut en premier lieu attribuer des différentes zones (dites **zones de stabilité**) aux différentes phases (solide, liquide, gaz).

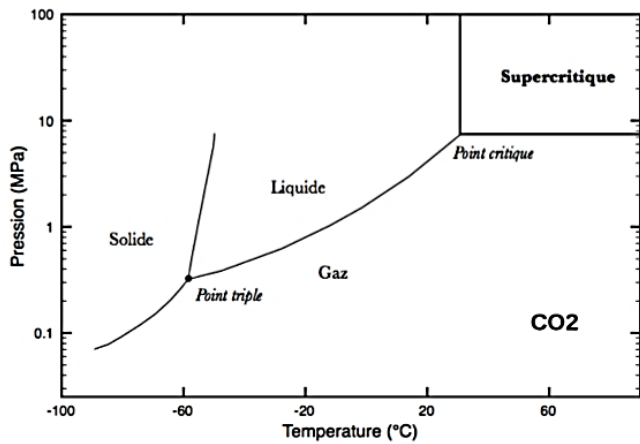
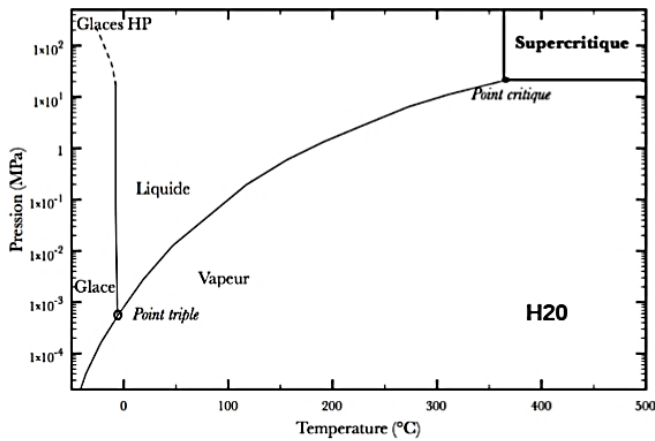
La logique nous fait attribuer la zone des très basses températures à la phase solide et la zone de très basses pressions à la phase gazeuse, la troisième zone étant « intermédiaire », c'est-à-dire la phase liquide.

Entre ces zones on retrouve des **lignes de coexistence** (de 2 phases) ou **lignes de changement d'état**.

Deux points particuliers :

- Le **point critique C**, au-delà duquel les phases liquide et gazeuse sont discernables et ne forment plus qu'une seule phase appelée **fluide supercritique**,
- Le **point triple III ou T**, qui correspond à la coexistence des 3 phases de manière stable.

Exemples pour l'eau et le dioxyde de carbone :



Expérience montrant l'apparition du point triple du tertibutanol (CH₃)₃OH :

<https://www.youtube.com/watch?v=BLRqpJN9zeA>

Expérience montrant le point critique du dioxyde de carbone :

<https://www.youtube.com/watch?v=P9EftqFYaHg>

Le diagramme de phase (P, T) permet de déterminer les conditions (P, T) d'un changement d'état (coordonnée d'un point d'une des lignes de changement d'état) mais ne permet pas de déterminer la composition des phases (proportion de telle phase, proportion de telle autre phase) lorsqu'elles coexistent. Le diagramme (P, V) ci-après le permet.

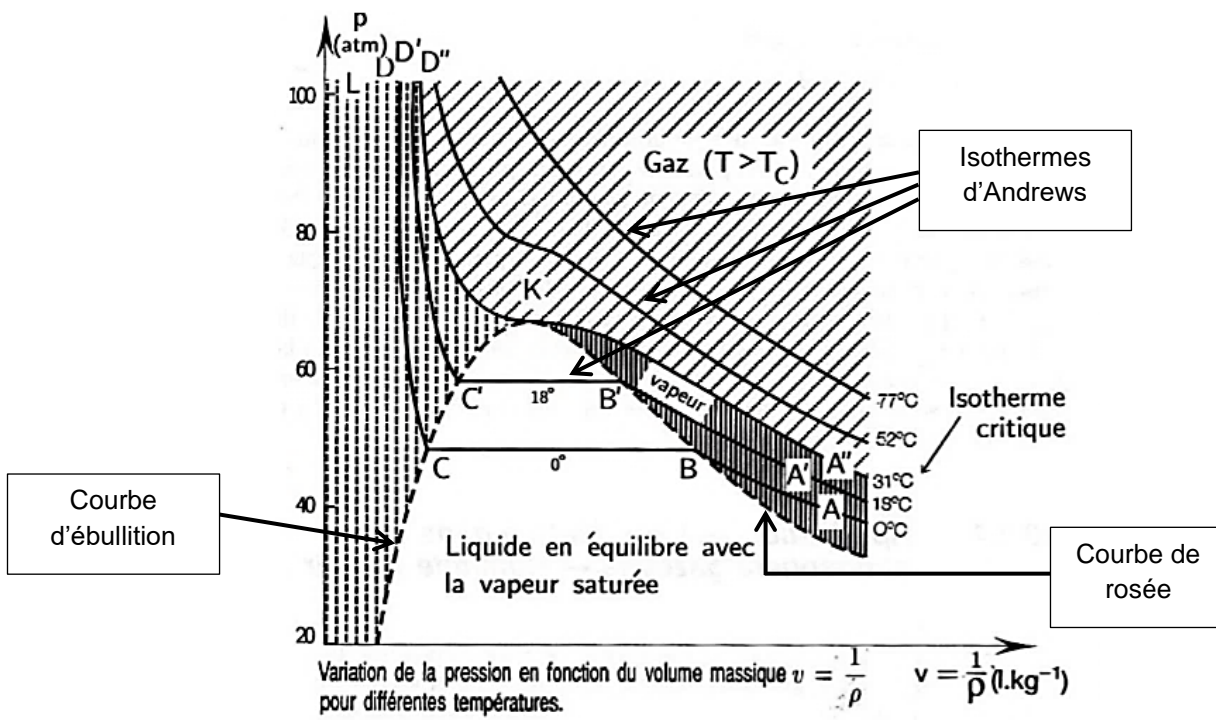
III)3) Diagramme de Clapeyron (P, v)

Le **diagramme de Clapeyron (P, v)** représente la pression P en fonction du volume massique v .

Remarque : Le diagramme de Watt (P, V) représente la pression P en fonction du volume V , et a une forme semblable au diagramme de Clapeyron.

Le diagramme de Clapeyron met en évidence le(s) domaine(s) de coexistence de plusieurs phases.

Ci-dessous : diagramme de Clapeyron d'un corps pur, dans lequel les isothermes, dites **isothermes d'Andrews**, sont tracées.



La **courbe d'ébullition** correspond à

La **courbe de rosée** correspond à

L'ensemble de ces 2 courbes correspond à la **courbe de saturation**.

Sous la courbe de saturation, le corps pur coexiste sous 2 phases, liquide et gazeuse.

Parcourons 2 exemples d'isothermes d'Andrews :

- Isotherme 0°C, en diminuant la pression P : le liquide commence à se vaporiser au point C (intersection avec la courbe d'ébullition), puis se vaporise à température et pression constante (segment CB horizontal : coexistence des 2 phases liquide et gazeuse, la proportion de chaque phase pouvant être déterminée, voir ci-après) puis finit de se vaporiser au point B (intersection avec la courbe de rosée).
- Isotherme critique 31°C, en diminuant la pression P : le liquide se vaporise au point critique K (ou C, vu précédemment), sans coexistence des phases liquide et gazeuses.

Lors du changement d'état d'un corps pur, la température est constante.

Pour une température donnée du corps pur, il existe une unique pression correspondant au changement d'état (et pour lesquelles les phases liquide et gazeuses coexistent) dite **pression de vapeur saturante**.

Sous la courbe de saturation, il est possible de déterminer la composition du mélange liquide / vapeur et de déterminer les titres en liquide et en vapeur.

On appelle **titre en liquide** x_L la fraction massique de la phase liquide dans le mélange :

$$x_L =$$

On appelle **titre en vapeur** x_V la fraction massique de la phase vapeur (ou gazeuse) dans le mélange :

$$x_G =$$

Etant donné que $m_L + m_V = m_{TOT}$, on montre que

D'autre part, le volume massique v du mélange est défini de la façon suivante :

$$v =$$

(Les volumes massiques v_L pour l'état liquide et v_V pour l'état gazeux sont définis sur le diagramme de Clapeyron ci-dessous).

De (1) on déduit le calcul des titres x_V et x_L et leur détermination à partir du diagramme de Clapeyron se fait à l'aide du **théorème des moments** :

