

T3 – PREMIER PRINCIPE

BILANS D'ÉNERGIE

« La beauté est chose si mystérieuse qu'elle ne s'épuisera jamais. Résistons donc à l'hiver dans la mesure de nos forces. »

Philippe JACCOTTET (1925-) – *Observations et autres notes anciennes*

OBJECTIFS

- Le modèle du gaz parfait (→ Cf Cours **T1**) a permis d'introduire la pression cinétique, la température cinétique et l'énergie interne d'un gaz parfait. Nous allons généraliser la notion d'**énergie interne** dans le cadre du **premier principe de la thermodynamique** (§IV).
- Ce premier principe étudie les variations d'**énergie totale** d'un **système thermodynamique fermé** (§IV) au cours d'une **transformation thermodynamique**, c'est-à-dire entre deux états d'**équilibres thermodynamiques** (§I).
- Au cours d'une telle évolution, un système thermodynamique peut échanger de l'énergie avec le milieu extérieur sous deux formes :
 - le « **travail** » W qui est un **transfert mécanique d'énergie**, c'est-à-dire un transfert *macroscopique* d'énergie associé à l'action d'une force (§II) ;
 - la « **chaleur** » Q qui est un **transfert thermique d'énergie**, c'est-à-dire un transfert *microscopique* d'énergie associé à des interactions et des travaux qui ne sont pas observables à l'échelle macroscopique (§III et V).
- Nous reviendrons au cas des GP pour effectuer une étude détaillée des transformations usuelles, en effectuant un **bilan énergétique** (variation d'énergie interne ΔU et échanges énergétiques W et Q) avec l'extérieur (§VI) ainsi qu'au cas de gaz réels subissant deux détente particulières, la **détente de Joule-Gay Lussac** et la **détente de Joule-Kelvin** (§VII).
- Ce chapitre est aussi l'occasion d'introduire une **nouvelle grandeur énergétique** relative à un système thermodynamique, il s'agit de la **fonction d'état** appelée **enthalpie** H (§V). Nous verrons combien cette fonction d'état est utile pour effectuer un bilan énergétique pour des systèmes évoluant sous une pression extérieure constante – d'où son intérêt en particulier en chimie ou dans l'étude des **systèmes ouverts** (§VII.2).

I Transformations d'un système thermodynamique

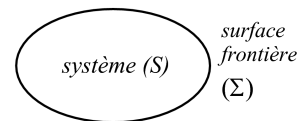
I.1 Définitions

◇ **Définition** : On définit un **système** par une **surface frontière** :

- tout ce qui est à l'intérieur de la frontière représente le système ;

- tout ce qui reste représente le « milieu » extérieur.

La frontière (Σ) peut être réelle (paroi) ou fictive (zone géométrique — on parle alors de « surface de contrôle »).



◇ **Définition** : Un système est dit :

- **ouvert** : s'il peut échanger de la matière avec l'extérieur

- **fermé** : s'il n'échange aucune matière avec l'extérieur

- **isolé** : s'il ne peut échanger ni matière ni énergie avec l'extérieur.

◇ **Définition** : Un système subit une **transformation** s'il passe d'un état d'équilibre (thermodynamique) A à un autre état d'équilibre (thermodynamique) B .

Q : Comment un système peut-il quitter un état d'équilibre thermodynamique initial ($A = EI$) pour aller un état d'équilibre final différent de l'état initial ($B = EF \neq A$) ?

Pour répondre à cette question, il faut se souvenir qu'un état d'équilibre thermodynamique pour un système \mathcal{S} correspond à une situation où :

- (1) tous les paramètres d'état du système \mathcal{S} existent, avec uniformisation de tous les paramètres intensifs (on parle d'équilibre thermodynamique *interne*);
- (2) \mathcal{S} est en équilibre mécanique (*lorsque c'est possible*) avec le milieu extérieur — un tel équilibre avec l'extérieur pouvant être interdit par une contrainte extérieure, par exemple par des cales qui empêcheraient une paroi mobile de se déplacer;
- (3) \mathcal{S} est en équilibre thermique (*lorsque c'est possible*) avec le milieu extérieur — un tel équilibre avec l'extérieur pouvant être interdit par une contrainte extérieure, par exemple par des parois adiabatiques (thermiquement isolantes).

On comprend qu'une modification des paramètres extérieurs (T_{ext} , P_{ext} , \vec{F}_{ext}) ou une levée des contraintes extérieures va provoquer l'évolution du système jusqu'à l'établissement d'un nouvel équilibre thermodynamique entre \mathcal{S} et le milieu extérieur.

Ex : Cas d'un gaz \mathcal{S}_1 enfermé avec un autre gaz \mathcal{S}_2 dans une enceinte adiabatique et rigide. L'ensemble forme donc une système isolé.

- Si la paroi mobile qui sépare les sous-systèmes est étanche, aucun échange de matière n'est possible.

Si la paroi est adiabatique, les sous-systèmes sont isolés thermiquement l'un de l'autre.

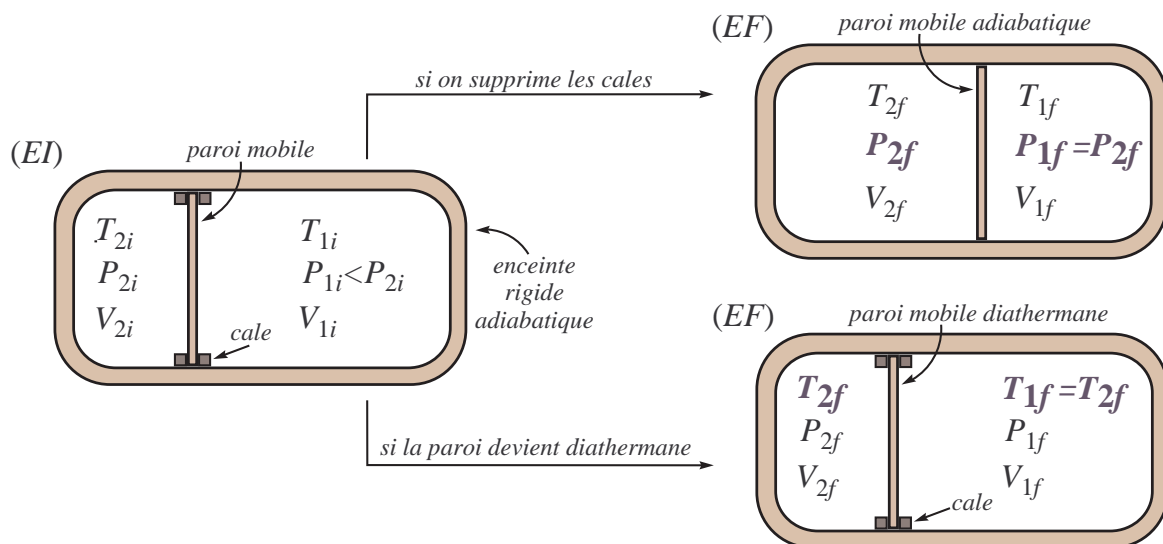
Si la paroi est immobilisée par des cales, les sous-systèmes sont isolés mécaniquement l'un de l'autre.

→ Dès lors, \mathcal{S}_1 et \mathcal{S}_2 sont des systèmes thermodynamiquement isolés.

- Si les systèmes sont dans des états d'équilibres thermodynamiques (qui se limitent à des états d'équilibres thermodynamiques internes), ils y restent tant que les contraintes extérieures (cales, paroi adiabatique) existent : on parle d'équilibres thermodynamiques **contraints**.

- Si on enlève les cales, les variations de volumes V_1 et V_2 sont rendus possibles et il y a évolution vers un état final où les pressions sont égales. Le système \mathcal{S}_1 évolue vers un état d'équilibre final où sa pression P_1 est égale à la pression « extérieure » $P_{\text{ext}} = P_2$

CI : Lorsque cela est possible, un système subit une transformation qui le conduit vers un **équilibre mécanique** avec l'extérieur : $P = P_{\text{ext}}$



- Si la paroi initialement adiabatique (thermiquement isolante) devient diathermane (conductrice de la chaleur), le système \mathcal{S}_1 évolue vers un état d'équilibre final où sa température T_1 est égale à la température « extérieure » $T_{\text{ext}} = T_2$

CI : Lorsque cela est possible, un système subit une transformation qui le conduit vers un **équilibre thermique** avec l'extérieur : $T = T_{\text{ext}}$

I.2 Types de transformations

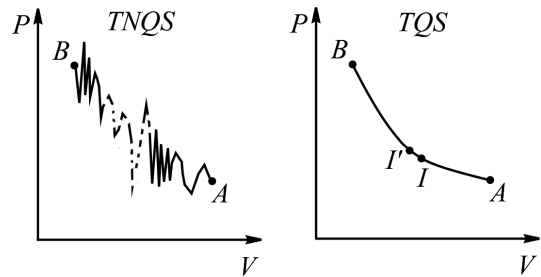
a Transformation quasi-statique

◇ **Définition** : On appelle **Transformation Quasi-Statique** une transformation suffisamment lente pour que le système passe par une suite « continue » d'états d'équilibre thermodynamiques *internes* (on ne s'intéresse pas au milieu extérieur).
 → les paramètres intensifs du système (P, T, \dots) sont définis à **chaque instant** (et quasiment les mêmes en tout point du système pour une phase homogène).

Csqce : au cours d'une **TQS**, il faut donc que le temps de réponse du système (ou temps de relaxation) soit très faible de façon qu'après chaque perturbation élémentaire, les paramètres d'état soient immédiatement définis.

Interprétation graphique : La représentation graphique d'une **TQS** dans le diagramme de Clapeyron sera donc une **courbe continue**.^a

^a. L'état (d'équilibre) thermodynamique (interne) d'un corps pur simple étant fixé par la seule donnée de deux variables d'état, il correspond un point géométrique dans le plan de Clapeyron (P, V) (par exemple).



• $A \rightarrow B$: lorsque la transformation a lieu entre deux états thermodynamiques initial et final bien distincts, on parle de **transformation finie**, à laquelle correspond :

- une courbe **continue** finie dans le plan de Clapeyron (P, V) **si** cette transformation est quasi-statique (**TQS**) ;
- l'impossibilité de représenter la transformation par une courbe continue dans le plan de Clapeyron **si** cette transformation est **non** quasi-statique (**TNQS**).

• $I \rightarrow I'$ représente une **transformation élémentaire** (ou **infinitésimale**) entre deux états d'équilibre thermodynamiques internes infiniment proches I et I' .

Comme I et I' sont infiniment proches, cette transformation est forcément quasi-statique, et il lui correspond une courbe élémentaire dans le plan de Clapeyron (P, V).

Retenir : une **transformation élémentaire** est *nécessairement* une **transformation quasi-statique**.

b transformation réversible

◇ **Définition** : Une transformation **réversible** est une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique (équilibre interne + équilibre [mécanique & thermique] de \mathcal{S} avec l'extérieur).

Csqce : Une transformation réversible est donc une transformations quasi-statique renversible, c'est-à-dire qui repasse par les mêmes états d'équilibre aussi bien dans un sens ($A \rightarrow B$) que dans l'autre ($B \rightarrow A$).

→ une **transformation réversible** est une TQS sans aucun phénomène dissipatif (pas de frottements solide, d'inélasticité, de viscosité, d'effet JOULE ...).

◇ **Définition** : Une **TQS** est **mécaniquement réversible** si, à chaque instant au cours de cette transformation, le système \mathcal{S} est en équilibre mécanique avec l'extérieur :

$$\forall t, (T, P, \dots) \text{ sont définies et } P = P_{\text{ext}}$$

Rq1 : Sans avoir à le préciser systématiquement, l'équilibre mécanique étant bien plus rapide à se mettre en place que l'équilibre thermique, les TQS que nous serons amenées à considérer (sauf exception) pourront être considérées comme des TQS mécaniquement réversible (TQS*).

Rq2 : Toute transformation réelle est irréversible. La transformation réversible est un modèle limite pour une transformation réelle (il y a toujours des phénomènes dissipatifs dans la réalité).

c Paramètre fixé

- Transformation **monotherme** : (\mathcal{S}) est en relation avec une seule *source* extérieure (l'atmosphère par exemple) de température T_e .

Le plus souvent, il s'agit d'un *thermostat*, donc $T_e = \text{Cte}$. (le « e » qualifiant l'« extérieur »).

Au cours de cette transformation, si T , température du système est définie (équilibre thermique), a priori, $T \neq T_e$.

- Transformation **isotherme** : isotherme = TQS (+ mécaniquement réversible) + $T = \text{Cte}$.

- Transformation **monobare** : (\mathcal{S}) est en relation avec un 'réservoir de pression' : $P_e = \text{Cte}$.

- Transformation **isobare** : isobare = TQS (+ mécaniquement réversible) + $P = \text{Cte}$.

Donc : $\forall t \quad P = \text{Cte} = P_e$.

- Transformation **monotherme réversible** : $T_e = \text{cte}$ + équilibre thermodynamique (lorsque c'est possible) entre (\mathcal{S}) et l'extérieur : $T = T_e$ (et $P = P_e$).

→ Donc, lorsque les transferts thermiques sont permis (parois conductrices de la chaleur), une transformation **monotherme réversible** est une transformation isotherme à la température $T = \text{Cte} = T_e$.

- Transformation **monobare réversible** : $P_e = \text{cte}$ + équilibre thermodynamique (lorsque c'est possible) entre (\mathcal{S}) et l'extérieur : $P = P_e$ (et $T = T_e$).

→ Donc, lorsque l'équilibre mécanique entre (\mathcal{S}) et l'extérieur est permis (parois non rigides), une transformation **monobare réversible** est une transformation isobare à la pression $P = \text{Cte} = P_e$.

- Une transformation **adiabatique** : c'est une transformation qui ne fait intervenir aucun transfert thermique entre (\mathcal{S}) et l'extérieur.

I.3 Bilan d'une fonction d'état extensive lors d'une transformation

a Transformation élémentaire

X note une grandeur extensive de (\mathcal{S}). Il s'agit d'une *fonction d'état* extensive ; c'est-à-dire une fonction des *variables* d'état (paramètres d'état indépendants choisis pour décrire le système).

Au cours d'une transformation élémentaire :

$$X(t) = X \quad \longrightarrow \quad X(t + dt) = X + dX$$

La **variation** élémentaire $dX = X(t + dt) - X(t)$ d'une grandeur extensive

X peut se mettre sous la forme suivante : $dX \equiv \delta^e X + \delta^p X$

avec :

- $\delta^e X \equiv$ **terme d'échange** élémentaire avec le milieu extérieur,

- $\delta^p X \equiv$ **terme de production** (« création ») élémentaire, propre au système.

Rq : $\delta^e X$ et $\delta^p X$ sont des termes algébriques :

- ils sont positifs si ils sont reçus par le système ($X \nearrow$),

- ils sont négatifs si ils sont fournis à l'extérieur par le système ($X \searrow$).

$\delta^e X$ et $\delta^p X$ sont des *formes* différentielles : elles dépendent de la *nature* de la transformation élémentaire et pas seulement de l'état initial et de l'état final.

Surtout, il faut comprendre que $\delta^e X$ et $\delta^p X$ ne sont *pas* (a priori) des différentielles (sinon elles dépendraient, comme dX , *seulement* de l'état initial et de l'état final).

b transformation finie

Lorsque X est une fonction d'état (thermodynamique), sa variation au cours d'une transformation qui fait évoluer le système de l'état A à l'état B ne dépend pas de la nature de cette transformation :

$$\forall \text{transformation } A \rightarrow B : \quad \Delta X_{A \rightarrow B} \equiv X_B - X_A$$

Si, de plus, X est une grandeur extensive, sa variation (finie) entre l'état A et l'état B peut s'écrire comme une somme de variations élémentaires au cours d'une transformation quasi-statique (si nécessaire imaginaire) qui conduit le système de l'état A à l'état B . Sur une telle transformation, X est en effet toujours définie et dX a un sens :

$$\Delta X_{A \rightarrow B} \equiv X_B - X_A = \int_A^B dX = \int_A^B \delta^e X + \int_A^B \delta^p X \equiv {}^e X_{A \rightarrow B} + {}^p X_{A \rightarrow B}.$$

$$\Delta X = {}^e X_{A \rightarrow B} + {}^p X_{A \rightarrow B}$$

- X est une **fonction d'état** (donc **indépendante** de la manière dont le système est arrivé dans cet état).
- ΔX est la **variation de X entre A et B** , qui ne dépend *pas* du chemin suivi.
- ${}^e X_{A \rightarrow B}$ et ${}^p X_{A \rightarrow B}$ sont des grandeurs de même dimension que X ou ΔX , *mais qui dépendent du chemin suivi*, donc de la nature de la transformation considérée.
- On appelle ${}^e X_{A \rightarrow B}$ la **grandeur d'échange** (ou terme d'échange).
- On appelle ${}^p X_{A \rightarrow B}$ la **grandeur de production** (création) (ou terme de production) (parfois noté ${}^i X_{A \rightarrow B}$ ou ${}^c X_{A \rightarrow B}$).

Rq : les notations $\Delta^e X$ et $\Delta^p X$ sont à bannir, car elle n'ont aucune signification : en effet, ${}^e X$ et ${}^p X$ ne sont pas des fonctions d'état (auxquelles on peut attribuer une variation entre deux états thermodynamiques) mais des termes qui caractérisent la nature d'une transformation particulière entre deux états thermodynamiques.

Ex : la population de la France entre 1973 et 2001 :

$$\Delta N = \text{accroissement de la population} = \underbrace{{}^p N_{1973 \rightarrow 2001}}_{\substack{\text{'production'} \\ \text{naissances} > 0 \\ \text{décès} < 0}} + \underbrace{{}^e N_{1973 \rightarrow 2001}}_{\substack{\text{'échange'} \\ \text{immigration} > 0 \\ \text{émigration} < 0}}$$

c Grandeur extensive conservative

◇ **Définition** : Si X est une **grandeur conservative**, alors $\delta^p X \equiv 0$ et donc :

$$\Delta X_{A \rightarrow B}^{\text{conservative}} = {}^e X_{A \rightarrow B}$$

Ce qui signifie que X ne peut varier que par des échanges avec l'extérieur.

D'où une autre définition d'une grandeur conservative : « Pour un système isolé (aucun échange avec l'extérieur), une grandeur conservative se conserve (est constante) ».

• En physique, on cherche des grandeurs conservatives car elles sont utiles dans la description des systèmes isolés (on obtient alors une relation simple : $X = \text{Cte}$). En mécanique nous avons vu le théorème de l'énergie mécanique :

$$d\mathcal{E}_m = \delta W_{NC} = \delta W_{NC,ext} + \delta W_{NC,int} \text{ et, pour un système isolé : } d\mathcal{E}_m = \delta W_{NC,int} \neq 0 \text{ (a priori)}$$

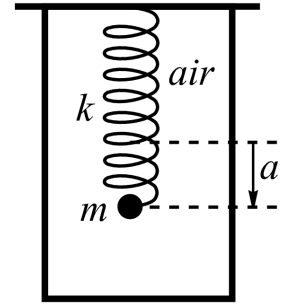
→ Donc : **l'énergie mécanique n'est PAS une grandeur conservative.**

Certes, elle peut, *dans certains cas particuliers* ($\delta W_{NC} = 0$ ou bien $\{\text{système isolé} + \delta W_{NC,int} = 0\}$)¹, se conserver... mais elle n'est pas conservative!

Exemple : Dans un récipient calorifugé (aucun transfert thermique avec l'extérieur), on abandonne, sans vitesse initiale, une masse reliée à un ressort d'allongement initial a . Le ressort, une fois relâché, va revenir à l'équilibre du fait des frottements fluides de l'air sur la masse, donc : $d\mathcal{E}_m = \delta W_{NC} = \delta W_{NC,int} < 0 \rightarrow \mathcal{E}_m \searrow$.

On a donc :

$$\mathcal{E}_{m_I} = \frac{1}{2} ka^2 \longrightarrow \mathcal{E}_{m_F} = 0$$



Explication : Il y a eu conversion d'énergie mécanique en énergie cinétique microscopique (celle des particules du solide et des molécules de l'air) à cause des interactions à l'échelle microscopique dans les régions des contacts entre la masse et l'air.

En effet, on constate que la température de l'air contenu dans le récipient calorifugé augmente au cours de la transformation : $T_F > T_I$.

→ On dit qu'il y a eu **transfert thermique** au niveau des contacts ou encore **échange d'énergie sous forme de chaleur** au niveau des contacts.

On peut penser également qu'il n'y a eu aucune perte d'énergie, mais que l'énergie mécanique s'est intégralement transformée en énergie microscopique; et donc que la somme des deux est finalement une forme d'énergie constante pour un système isolé.

Ce sera le rôle du Premier Principe de postuler l'existence d'une énergie conservative que l'on appellera **énergie totale (§IV)**.

1. On parle de « système conservatifs » mais le sens est différent de celui que l'on vient de définir.

V Transfert thermiques

V.5 Calorimétrie ; mesures de capacités thermiques

◇ **Définition** : Un **calorimètre** est une enceinte calorifugée (isolée thermiquement du milieu extérieur) servant à mesurer les propriétés thermiques de corps (en particulier leurs capacités thermiques) ou de réactions (énergies de réaction) en mesurant les changements de température qui s'y produisent.

Les transferts thermiques s'effectuant à l'intérieur du récipient calorimétrique sont généralement **monobares** : la transformation a alors lieu sous la pression atmosphérique P_{atm} .

Rq : Les calorimètres réels ne sont jamais parfaitement calorifugés, mais sont construits de façons à réduire le plus possible les « fuites » thermiques avec le milieu extérieur (dues aux phénomènes de conduction, de convection et de rayonnement thermiques).

Le calorimètre de **Berthelot** (vase en matériau isolant + agitateur + thermomètre) constitue l'appareil de laboratoire usuel, destiné aux mesures calorimétriques.

Dans les expériences nécessitant une grande précision, on fait appel à un vase calorimétrique de type « Dewar » (parois isolantes en verre, argentées, séparées par du vide).



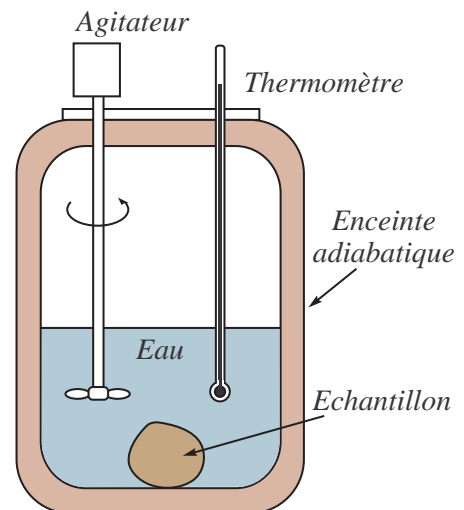
Constituants d'un calorimètre

a Méthode des mélanges

C'est la méthode la plus employée pour la mesure des capacités thermiques ou des chaleurs latentes de changements d'état des corps purs.

Principe de la manipulation :

- Un solide (en cuivre par exemple) de masse m_1 , est porté à la température θ_1 dans une étuve.
- On le plonge dans un calorimètre contenant une masse m d'eau (de capacité thermique massique $c_0 = 4,18 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$), l'ensemble {calorimètre+eau} étant **initialement** à θ_i .
- Les échanges thermiques (accélérés par l'utilisation d'un agitateur) s'effectuent entre :
 - le vase calorimétrique et les accessoires : ensemble qui se comporte comme une masse d'eau μ (« valeur en eau » du calorimètre et de ses accessoires) qui voit sa température varier de θ_i à θ_f ,
 - l'eau liquide, de masse m , qui voit sa température varier de θ_i à θ_f ,
 - le solide en cuivre de masse m_1 qui voit sa température varier de θ_1 à θ_f .



- Les échanges thermiques cessent lorsque le système S {calorimètre et accessoires, eau, cuivre} atteint un **état d'équilibre final** caractérisé par une température finale θ_f .
- La transformation étant une monobare, le bilan énergétique relatif à ce système S isolé du milieu extérieur (en négligeant les fuites thermiques), donne :

$$\Delta H_S = \begin{cases} Q_P = 0 \\ \sum \Delta H_i = \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau}} + \Delta H_{\text{cuivre}} \end{cases} \Rightarrow m_1 c_P (\theta_f - \theta_1) + (m + \mu) c_0 (\theta_f - \theta_i) = 0$$

Soit : $c_P = c_0 \frac{(m + \mu) (\theta_f - \theta_i)}{m_1 (\theta_1 - \theta_f)}$ → On en déduit, pour le cuivre : $c_P = 0,385 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Rq : Comme l'échelle en degrés Celsius s'obtient par translation de l'échelle en degrés Kelvin ($\theta(\text{en } ^\circ\text{C}) = T(\text{en K}) + 273,15$), on a $\Delta\theta = \Delta T$ et l'unité de c_P peut s'exprimer de deux manières différentes puisque : $1 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1} = 1 \text{ kJ.}^\circ\text{C}^{-1}.\text{kg}^{-1}$

Mesure de l'équivalent en eau du calorimètre :

En pratique, une expérience *préalable* est nécessaire afin de déterminer la valeur en eau μ du calorimètre et de ses accessoires : il suffit d'ajouter, au lieu du solide (m_1, c_P, θ_1), une masse d'eau connue (m_2, c_0, θ_2). On en déduit :

$$m_2 c_0 (\theta_f - \theta_2) + (m + \mu) c_0 (\theta_f - \theta_i) = 0, \text{ soit : } \mu = \frac{m_2(\theta_2 - \theta_f) - m(\theta_f - \theta_i)}{\theta_f - \theta_i}$$

b Méthode électrique :

Cette méthode est également très employée.

Dispositifs expérimentaux :

- Une résistance électrique est immergée dans un liquide dont on veut connaître la capacité thermique massique c ou la chaleur latente de vaporisation L_{vap} .
- Le passage du courant pendant un certain temps permet, par effet JOULE, de fournir de l'énergie au système étudié.
- La mesure de θ_f permet d'obtenir c ou L_{vap} .

Principe de la manipulation :

- Nous voulons mesurer la chaleur latente ou enthalpie de vaporisation de l'eau L_{vap} sous la pression atmosphérique $P_{\text{ext}} = 1 \text{ atm}$.
- Le passage du courant I , pendant l'intervalle de temps τ , permet de porter une masse m d'eau à ébullition ($\theta_{eb} = \theta_f$) sous la pression atmosphérique et d'en vaporiser une partie (masse m_v , mesurée par pesée du calorimètre avant et après l'expérience).

- Le bilan énergétique, pour cette transformation monobare et pour **le système \mathcal{S}** {eau, calorimètre et accessoires}, se traduit par :

- le transfert thermique reçu par effet Joule par \mathcal{S} de la part de la résistance :

$$Q_P = W_{\text{elec, Joule}} = \int_0^\tau \mathcal{P}_J \cdot dt = \int_0^\tau EI \cdot dt = \int_0^\tau RI^2 \cdot dt$$

→ donc, si nous supposons la résistance et le courant constants : $W_J = RI^2\tau$;

- l'échauffement de l'eau (liquide) (et du calorimètre {vase + accessoires}) de θ_i à θ_f ;

- la vaporisation d'une partie de l'eau ($m_v < m$) à la température θ_f .

- D'où :

$$\Delta H_S = \begin{cases} Q_P = W_J \\ \sum_i \Delta H_i = \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{eau liq.}} + \Delta H_{\text{vap. partielle}} = (m + \mu) c_0 (\theta_f - \theta_i) + m_v L_{\text{vap}} \end{cases}$$

Soit : $RI^2\tau = (m + \mu) c_0 (\theta_f - \theta_i) + m_v L_{\text{vap}}$ → On peut déduire : $L_{\text{vap, eau}}(P_{\text{atm}}) = 2255 \text{ kJ.kg}^{-1}$

c Méthode électrique en régime stationnaire :

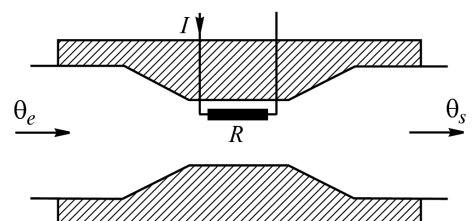
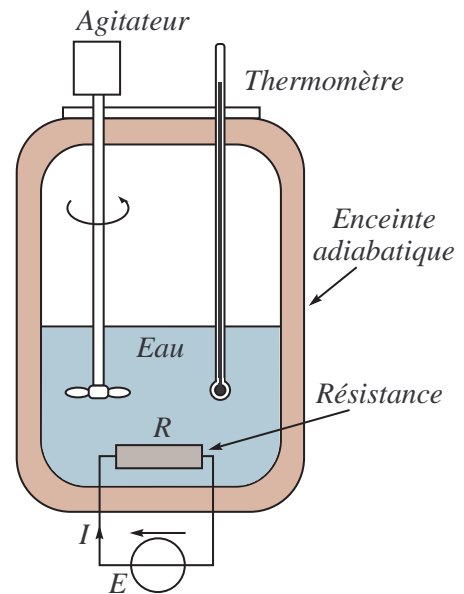
- Un fluide de capacité thermique c_P à mesurer circule dans un calorimètre du type **b**), avec un débit massique constant D .
- Le régime stationnaire est établi quand ses températures à l'entrée θ_e et à la sortie θ_s restent constantes.

Il échange alors avec le calorimètre une puissance thermique :

$$P_{th} = D c_P (\theta_s - \theta_e)$$

Un bilan énergétique négligeant les pertes conduit à :

$$RI^2 = D c_P (\theta_s - \theta_e).$$



V.6 Complément : Thermodynamique du corps humain

D'un point de vue thermodynamique, le corps humain est une formidable machine thermodynamique. Les quatre principaux éléments du corps humain sont l'hydrogène, qui représente 63 % du nombre total d'atomes, l'oxygène (25,5 %), le carbone (9,5 %) et l'azote (1,4 %). Les 0,6 % des atomes restants proviennent d'une vingtaine d'autres éléments. En ce qui concerne la masse, plus de 70 % du corps est constitué d'eau. Dans le cas des cellules, celles-ci sont d'environ 10^{14} , dont le diamètre moyen est de 0,01 mm. Pour ce qui est des systèmes, le corps humain compte, entre autres, sur un ordinateur central (le cerveau); un réseau de transport électrique (la moelle épinière); une charpente (le squelette); des moteurs à combustion (les muscles); un système d'alimentation constitué d'un broyeur (les mâchoires), d'un réacteur à fonctionnement discontinu (l'estomac) et de réacteurs tubulaires (les intestins); un système d'épuration des eaux usées (les reins); un système de défense (les anticorps); un réseau de circulation constitué du cœur, des artères et des veines; des systèmes de contrôle (les glandes pituitaire, thyroïde, etc.); des échangeurs de chaleur et de masse (les poumons); et même d'une usine d'assemblage (l'utérus). À l'instar d'autres machines, le corps humain doit être alimenté en « combustible » pour fonctionner. Ses combustibles préférés sont les sucres, les gras et les protéines. L'énergie chimique que recèlent les aliments est libérée durant leur transformation au sein des cellules sous forme de chaleur et de travail. Cette transformation est appelée le « métabolisme ». **D'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire du point de vue de la thermodynamique classique, la puissance métabolique est le taux auquel le corps transforme l'énergie chimique des aliments en chaleur.** Au cours d'une activité physique faible, une personne de taille moyenne (masse de 68 kg) dissipe environ 100 W, l'équivalent d'une ampoule à incandescence. Durant une activité physique intense, toutefois, elle peut dégager plusieurs centaines de watts ($600/700 \text{ J}\cdot\text{s}^{-1}$ pour une personne qui danse « énergiquement » ; → Cf tableau ci-dessous, où $1 \text{ cal.alim.} = 1 \text{ Cal} = 4,185 \text{ kcal}$).

Activité	Puissance (en watts)	Puissance (en calories alimentaires par heure)
Activité faible	~ 100	~ 86
Repas	~ 115	~ 99
Conduite automobile	~ 209	~ 180
Marche rapide	~ 502	~ 432
Tennis	~ 558	~ 480
Jogging	~ 628	~ 540
Basketball	~ 640	~ 550
Danse intense	~ 698	~ 600
Vélo rapide	~ 743	~ 639
Natation rapide	~ 1 000	~ 860
Course à pied	~ 1 088	~ 936
Ski de fond	~ 1 088	~ 936

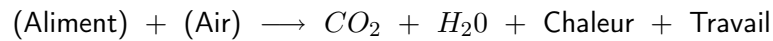
Comme toute machine, le corps humain pollue également. En une année, il rejette plus de 1 t de déchets sous forme solide, liquide et gazeuse, dont 1/2 t de gaz à effet de serre (de la vapeur d'eau et du gaz carbonique évacués par la respiration et la transpiration).

Le corps humain a plusieurs points communs avec le moteur à combustion. Par exemple, les aliments consommés sont principalement constitués de carbone et d'hydrogène. Les deux tiers de l'agriculture mondiale sont consacrés à la culture du riz, de l'avoine et du maïs. Ces céréales contiennent de l'énergie solaire stockée depuis quelques mois et facilement transportable sous forme d'hydrates de carbone.

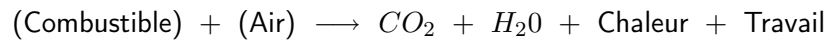
Les combustibles fossiles (le charbon, le pétrole et le gaz) qui alimentent les moteurs à combustion sont aussi principalement constitués de carbone et d'hydrogène. Les combustibles fossiles sont la principale source d'énergie dans le monde. Ces combustibles sont de l'énergie solaire stockée depuis des millions d'années et facilement transportable sous forme d'hydrocarbures.

L'air inspiré par les poumons et admis dans le corps humain est le même que celui qui est admis dans la chambre de combustion d'un moteur. Les gaz expirés par les poumons (la vapeur d'eau, le gaz carbonique et l'azote) sont aussi semblables aux gaz que rejette le moteur à combustion.

La réaction d'oxydation des aliments dans le corps humain peut être schématisée comme



La réaction de combustion dans le moteur peut être schématisée comme



En fait, on ne peut distinguer la chaleur dégagée par les aliments de la chaleur dégagée par les combustibles. Dans les deux cas, on détermine la quantité de chaleur qu'ils dégagent en les brûlant dans un calorimètre. Si on mesure l'augmentation de la température de l'eau autour de la chambre à combustion, on estime le contenu calorifique de l'aliment ou du combustible en kilo-joules ou en calories.

La calorie étant définie comme la quantité de chaleur requise pour élever la température de 1 g d'eau de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$, ce transfert thermique correspond à 4,1868 J. Pour des raisons pratiques, la calorie alimentaire (celle qui est inscrite sur les emballages des aliments) est équivalente à 1 000 calories (1 kcal) ou encore à 4,1868 kJ.

La puissance métabolique d'une personne de taille moyenne est d'environ 100 W. En 24 h, elle dissipe $(100 \text{ W})(24 \text{ h})(3600 \text{ s/h}) = 8,64 \times 10^6 \text{ J}$. En transformant cette quantité d'énergie en calories alimentaires, on obtient

$$\frac{(8,64 \times 10^6 \text{ J})}{(4,1868 \text{ J/cal})(1000 \text{ cal/cal.ali.})} \approx 2060 \text{ calories alimentaires (Cal)}$$

Pour vivre, cette personne devra consommer 2060 calories alimentaires quotidiennement. Si elle en consomme moins, son corps puisera dans ses réserves (les graisses) et elle perdra du poids. Si elle en consomme plus, sans faire davantage d'activité physique, son corps risque de stocker l'excédent des calories sous forme de graisses et elle prendra du poids. La teneur énergétique par unité de masse de quelques aliments est présentée dans le tableau ci-dessous :

Aliment	Calories alimentaires (par gramme)	Kilojoules par kilogramme
Pomme	~ 0,32	~ 1 338
Banane	~ 0,74	~ 3 100
Poulet	~ 1,2	~ 5 000
Saumon	~ 1,7	~ 7 100
Pain	~ 1,9	~ 7 900
Fromage	~ 3,7	~ 15 500
Chocolat	~ 4,5	~ 18 800
Amande	~ 5	~ 20 900
Graisse	~ 7,9	~ 33 100
Huile végétale	~ 8	~ 33 450
Diésel	~ 11,2	~ 47 000

Rq : On remarque, au bas du tableau, que la teneur énergétique de la graisse et de l'huile végétale est comparable au pouvoir calorifique du diésel. En cas de panne, on peut toujours alimenter le moteur Diesel en graisse animale ou en huile végétale. D'ailleurs, le moteur conçu et présenté à l'exposition universelle de Paris en 1900 par Rudolph Diesel fonctionnait à l'huile d'arachide.

Q : Si on peut alimenter un moteur Diesel à l'huile végétale, alors pourquoi ne pourrait-on pas, à l'inverse, alimenter un estomac au diésel ? À bien y penser, la question n'est pas sans intérêt pratique. Les tableaux précédents (p. 9 – 10) montrent qu'une tasse de diésel suffit pour subvenir aux besoins quotidiens en énergie du corps humain. Si on fait abstraction du goût (!), s'alimenter en diésel coûterait nettement moins cher que se nourrir en aliments (!).

R : Durant la digestion des aliments, les protéines, les hydrates de carbone et les graisses sont rompues, sous l'action de l'eau (l'hydrolyse), respectivement en acides aminés, en sucres et en acides gras. La réaction d'hydrolyse est possible à basse température grâce à l'effet de catalyseurs appelés des

« enzymes ». Tout comme certaines gens ne peuvent digérer les sucres dans le lait faute de l'enzyme appelée la « lactase », l'estomac ne peut digérer le diésel (ou tout autre combustible fossile) faute d'enzymes nécessaires aux réactions chimiques.

Q : Enfin, si la chaleur dégagée par les aliments durant la digestion est semblable à celle que dégagent les combustibles pendant la combustion, pourquoi alors ne s'enflamme-t-on pas en mangeant ?

R : Les combustibles s'enflamment, car l'énergie chimique qu'ils renferment est libérée, pendant la réaction de combustion, dans un court laps de temps (à grande puissance). Le corps humain ne s'enflamme pas du fait que, pendant la digestion, l'énergie chimique stockée dans les aliments est libérée lentement (à faible puissance).

[Source : Çengel/Boles/Lacroix, *Thermodynamique, une approche pragmatique*, 2009, p. 164-167]

VI Transformations des gaz parfaits

VI.3 Compression adiabatique et quasi-statique d'un GP (suite)

c Condition de validité de la loi de Laplace :

- La question est de savoir dans quelle mesure on a le droit de considérer une compression déterminée comme *adiabatique* ET comme *quasi-statique*.
 - Pour réaliser une transformation *adiabatique* il faudrait en toute rigueur *calorifuger* le cylindre par un matériau non conducteur de la chaleur (bois, matière plastique, laine de verre,...). Or toutes les substances laissent tout de même passer plus ou moins la chaleur, et l'expérience montre qu'il est en fait très difficile d'obtenir une isolation thermique parfaite.
- De plus, les cylindres des machines usuelles (moteur d'automobile par exemple) ne sont pas en bois, ni en matière plastique !

→ dans la pratique c'est une autre condition (que l'isolation thermique) qui assure l'adiabaticité : il suffit que la compression soit suffisamment *rapide* pour qu'il n'y ait pas le temps d'avoir un transfert thermique entre le système et l'extérieur (ie pour que « la chaleur » n'ait pas le temps de « fuir »).

Précisions sur un exemple :

- Le cylindre (c) d'un moteur à explosion à 4 temps est balayé par le piston (p); c'est la rotation du vilebrequin (v) qui entraîne ce dernier par l'intermédiaire de la bielle (b), lors du temps correspondant à la 'compression'.

Le piston balaye une fois sa course (disons 6cm) pendant que (v) fait un demi-tour.

Au régime de 3000 *tr/mn* (qui correspond à une vitesse du véhicule d'environ 90 *km.h⁻¹*) une compression dure donc 10^{-2} s, la vitesse moyenne du piston étant 6 *m.s⁻¹*.

Les gaz ont chauffé pendant cette compression (traduire : leur température a augmenté; disons qu'elle vaut $T_1 > T_0$).

- Imaginons que le piston se trouve alors bloqué en haut de course : les gaz vont se refroidir en cédant de l'énergie sous forme de chaleur (transfert thermique) au milieu extérieur à travers les parois métalliques du cylindre jusqu'à ce qu'il y ait équilibre thermodynamique. Les lois qui commandent ce refroidissement sont assez compliquées, mais l'expérience montre que la température T des gaz tend asymptotiquement vers celle T_0 du milieu extérieur, en fonction du temps t , approximativement selon une loi exponentielle :

$$T(t) = T_0 + (T_1 - T_0) e^{-\frac{t}{\tau}}$$

Dans cette expression, T_1 est la température initiale et τ note la constante de temps de ce régime transitoire (temps de relaxation) qui peut être beaucoup plus grande que 10^{-2} s !!

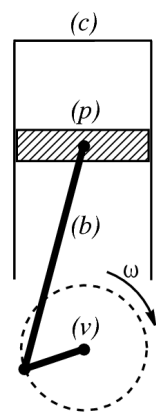
→ **la chaleur n'a pas le temps de s'évacuer à un régime de 3000 *tr/mn* !!**

→ On peut donc considérer cette transformation comme une transformation *adiabatique*.

- D'autre part, on pourra considérer la compression comme *quasi statique* tant que le piston avance suffisamment lentement pour que la densité du gaz (donc aussi la pression) reste le même dans tout le cylindre : en effet si le piston avançait trop vite, la concentration en molécules augmenterait anormalement à son voisinage.

La vitesse du piston est donc à comparer à celle des molécules qui vaut 680 *m.s⁻¹* pour du dioxygène à 600 K : c'est plus de 100 fois la vitesse du piston !

→ l'approximation (transformation quasi statique & adiabatique) est tout à fait justifiée dans ce cas.



VI.4 Coefficient γ et diagramme dans le plan de Clapeyron

Le coefficient γ intervenant dans de nombreuses lois physiques, il importe de savoir le mesurer \rightarrow Expériences de Clément-Desormes, de Rückhard...

a Formule de Reech :

◇ **Définition** : Nous connaissons le **coefficient de compressibilité isotherme** d'un fluide :

$$\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

On peut, de même, définir le **coefficient de compressibilité isentropique** (i.e. le long d'une **adiabatique réversible**, soit encore une **adiabatique QS***) :

$$\chi_S = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S$$

Q : Cherchons à évaluer le rapport $\frac{\chi_T}{\chi_S}$ pour un GP.

\rightarrow Pour une isotherme, l'équation d'état $PV = nRT$ donne, par différentiation logarithmique :

$$\frac{dP}{P} + \frac{dV}{V} = 0 \quad \rightarrow \quad dV = \begin{cases} -\frac{V}{P}dP \\ = dV_{(P,T)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dT \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = -\frac{V}{P} \quad \textcircled{1}$$

\rightarrow Pour une adiabatique QS* — qui est une isentropique ($S = \text{Cte}$) — et pour un GP, l'équation de Laplace $PV^\gamma = \text{Cte}$ donne, par différentiation logarithmique :

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0 \quad \rightarrow \quad dV = \begin{cases} -\frac{V}{\gamma P}dP \\ = dV_{(P,S)} = \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S dP + \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P dS \end{cases} \Rightarrow \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = -\frac{V}{\gamma P} \quad \textcircled{2}$$

$$\rightarrow \text{On a donc : } \frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} \xrightarrow[\textcircled{2}]{\textcircled{1}} \frac{\chi_T}{\chi_S} = \gamma \quad (\text{Formule de Reech})$$

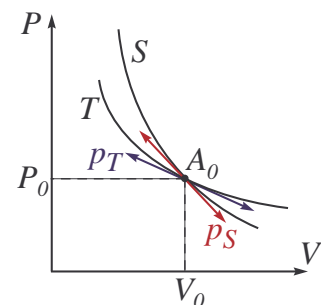
Rq : Le grand intérêt de cette relation est qu'elle reste valable pour n'importe quel fluide et pas seulement pour le GP! (\rightarrow Cf Math Spé).

b Interprétation de la formule de Reech

Traçons dans le diagramme de Clapeyron l'isotherme ($T = \text{Cte}$) et l'adiabatique QS* ($S = \text{Cte}$) passant par le point A_0 de coordonnées (P_0, V_0) .

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T = \frac{1}{p_T}$ et $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \frac{1}{p_S}$ représentent les inverses des pentes à ces courbes. On a donc :

$$\frac{\chi_T}{\chi_S} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S} = \frac{p_S}{p_T} = \gamma > 1$$



Rq : Dans le cas d'un gaz parfait, de plus sont connues les équations de l'isotherme et de l'adiabatique qui passe par A_0 ($PV = P_0V_0$ pour l'isotherme et $PV^\gamma = P_0V_0^\gamma$ pour l'adiabatique réversible), les courbes correspondantes dans le diagramme de Clapeyron étant des portions d'hyperboles décroissantes.