

# Premier et Second Principes

Nous introduisons dans ce chapitre l'énergie interne et sa variation en fonction de la chaleur et des travaux reçus. Nous définissons ensuite l'entropie.

Ces développements sont de pré-requis pour la suite du cours de manière à bien comprendre ce qu'est l'énergie, la capacité calorifique... pour un gaz.

## 1 rappel sur les gaz

Cette première section est là pour définir la température pour un gaz, son énergie et la variation de l'énergie par rapport à la température : la capacité calorifique.

### 1.1 Pression dans les fluides

#### 1.1.1 Pression et travail

Nous commençons par un rappel rapide sur les gaz. La première quantité que nous allons calculer est la pression. Cette quantité est fondamentale pour un gaz. Si on se donne un piston plongé dans le "vide", il faut exercer une certaine force pour l'empêcher de bouger. La force par unité de surface est la pression :

$$P = F/S$$

Unités :  $P$  est en Pascal ( $ML^{-1}T^{-2}$ ),  $F$  en Newton ( $MLT^{-2}$ ), et  $S$  en  $m^2$  ( $L^2$ ), la pression atmosphérique normale est de  $1,013 \cdot 10^5 Pa = 1013hPa$ . On déplace le piston en exerçant une force  $F$  sur une distance  $-dx$ , on comprime ainsi le gaz, le travail effectué par l'opérateur est :

$$dW = F(-dx)$$

à cette force  $F$  on associe la pression  $F = P_e S$ , où  $P_e$  est la pression extérieure. Le travail est donc

$$dW = -P_e S dx = -P_e dV.$$

Il y a un signe moins car lorsque l'on comprime, le volume diminue, on fournit du travail au gaz. C'est l'opérateur qui exerce cette force, pour le gaz à l'intérieur il s'agit du travail des forces extérieures.

Attention, si on fait cette manoeuvre lentement, la pression dans l'enceinte s'équilibre toujours avec  $P_e$  et donc

$$dW = -PdV.$$

Le fait que  $P = P_e$  traduit que la transformation est *réversible*, le système passe d'un état à l'autre par une succession d'états d'équilibre.

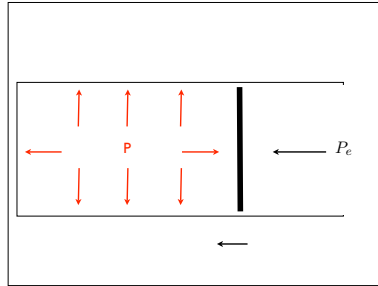


FIG. 1 – lancer un piston en [cliquant sur l'image (Flash!)]

### 1.1.2 Point de vue microscopique, Energie

D'un point de vue microscopique, les atomes (de masse  $m$ ) sont emprisonnés dans une enceinte ( $N$  atomes,  $N \gg 1$ , ils ont une vitesse moyenne (notée  $v$ ) et une énergie cinétique totale notée :

$$E = N \frac{1}{2} m v^2,$$

il s'agit de l'énergie cinétique moyenne de toutes les particules présentes dans la boîte de volume  $V$ . L'ordre de grandeur de  $N$  est  $\mathcal{N}_A = 6 \cdot 10^{23}$  le nombre d'Avogadro, l'ordre de grandeur de la masse d'un atome d'Azote est de 28g par mole, soit  $0.028/6 \cdot 10^{23} = 4.710^{-26} \text{kg}$ .

Ces atomes frappent les parois de l'enceinte. C'est ces chocs qui provoquent la pression. Par des bilans de quantité de mouvement contre la paroi, on établit que la pression en fonction de la vitesse moyenne s'écrit :

$$p = \frac{1}{3} n m v^2$$

avec  $n = N/V$  le nombre de particules par unité de volume.

Donc la relation entre la pression le volume et l'énergie cinétique est :

$$pV = \frac{2}{3} E.$$

On introduit la densité  $\rho = Nm/V$

## 1.2 Température dans les fluides

La température absolue est par définition une mesure de l'agitation thermique. L'énergie cinétique  $\frac{1}{2} m v^2$ . On pose par définition que la température est la mesure de l'énergie cinétique moyenne :

$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

---

## Premier Principe

---

avec la constante de Boltzmann :

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$$

Il s'agit plus généralement de ce que l'on appelle "l'équipartition de l'énergie". En effet, nous venons de parler du mouvement de translation, mais on peut être plus général et étudier la rotation autour de différents axes de rotation et la vibration de la particule. En fait, à chaque mouvement de la particule est associé  $\frac{1}{2}k_B T$ .

Dans le cas de la particule qui se déplace en translation, à chaque direction de vitesse  $v_x$ ,  $v_y$  et  $v_z$  est associée  $\frac{1}{2}k_B T$ . Ce qui donne bien en tout  $\frac{3}{2}k_B T$ . Si la particule est diatomique, et qu'elle tourne sur elle-même, chaque axe de rotation a une énergie cinétique  $J\omega^2$ . Il lui est associé donc  $\frac{1}{2}k_B T$  par rotation, soit donc  $E = \frac{5}{2}k_B T$ . De plus, des vibrations internes peuvent intervenir, ce qui donne encore une énergie quadratique et donc  $2\frac{1}{2}k_B T$  par vibration (nous en reparlerons pour les solides).

Nous constatons que l'énergie interne ne dépend que de la température, elle ne dépend pas du volume. Dans un gaz réel, il y a des interactions entre les molécules et donc la distance entre elles intervient ; donc le volume du gaz va intervenir dans l'expression de l'énergie.

### 1.3 Loi de Boyle Mariotte

Expression de la pression s'obtient compte tenu de la définition de la température, d'où

$$pV = Nk_B T$$

Si on compte les particules avec des moles, on a  $\mathcal{N}_A = 6.02 \cdot 10^{23}$  le nombre d'Avogadro d'où  $\mathcal{N}_A k_B = R = 8.317 \text{ J/mol/K}$  et si  $n_{mol}$  est le nombre de moles en jeu ( $n_{mol} \mathcal{N}_A = N$ ) :

$$pV = n_{mol} RT$$

En introduisant la densité  $\rho = Nm/V$  on écrit aussi  $p = \rho(k_B/m)T$ , on pose  $r = (k_B/m)$  la valeur de la "constante des gaz parfaits spécifique" dans le cas de l'air, qui est un mélange d'Azote (80 % de masse 32 g/mol) et d'Oxygène (20% de masse 28 g/mol) de masse molaire elle vaut 28.96 g/mol. donc  $r = \mathcal{N}_A k_B / (.028964) = 287$ . On retiendra que pour l'air

$$r = 287 \text{ J/kg/K}$$

(pour le  $CO_2$   $r=188,9$ ; pour le propane  $r=189$ ; pour  $H_2$   $r=4124$ ). Pour un "gaz parfait", on écrira maintenant la Loi de Boyle Mariotte sous la forme :

$$p = \rho r T, \text{ pour l'air } r = 287 \text{ J/kg/K.}$$

Ce qu'il y a d'amusant dans ces jeux de notations c'est que l'on passe de différents points de vue suivant les notations adoptées. 1°) on a le point de vue des atomes avec  $k_B$  la constante de Boltzmann, 2°) puis on passe à un point de vue plus global avec la constante  $R$  puisque l'on est passé à la mole d'atomes. 3°) on passe au point de vue pratique avec  $r$  puisque l'on utilise là les unités de tous les jours.

#### 1.4 Chaleur spécifique d'un fluide

Par définition c'est la dérivée de l'énergie interne par rapport à la température, cela permet de calculer l'accroissement d'énergie interne pour chaque élévation de température. Cette quantité est **fondamentale** pour la suite.

La capacité calorifique à volume constant est par définition :

$$C_V = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_V.$$

On définira par suite une autre fonction thermodynamique appelée enthalpie et telle

$$H = E + PV.$$

La capacité calorifique à pression constants est :

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

Pour le gaz monoatomique, comme l'énergie totale est  $E = \frac{3}{2}n_{mol}RT$

$$C_V = \frac{3}{2}n_{mol}R.$$

pour un gaz diatomique  $E = \frac{5}{2}n_{mol}RT$  donc  $C_V = \frac{5}{2}n_{mol}R$ .

Pour le gaz monoatomique, comme l'enthaphie totale est

$E + PV = \frac{3}{2}n_{mol}RT + n_{mol}RT$  soit donc pour la capacité calorifique :

$$C_P = \frac{5}{2}n_{mol}R.$$

Pour un gaz diatomique  $C_P = \frac{7}{2}n_{mol}R$ .

On note  $\gamma = C_p/C_v$ , il passe de pour l'air  $\gamma = 1.4$ . Pour un gaz parfait on voit que l'on a a  $C_p - C_V = n_{mol}R$ , et  $C_V = \frac{n_{mol}R}{\gamma-1}$  et  $C_P = \frac{\gamma n_{mol}R}{\gamma-1}$

## 1.5 Cas des solides

### 1.5.1 Modélisation du solide

Un solide est un assemblage d'atomes disposés assez régulièrement. Les atomes sont fixés les uns par rapport aux autres et ne peuvent que faiblement bouger contrairement au cas du gaz. Ce faible mouvement est une vibration autour de la position d'équilibre, soit pour l'axe des  $x$  :

$$\frac{m}{2}(\dot{x}^2) + \frac{k}{2}(x^2)$$

et idem pour les autres axes. L'énergie par axe, en suivant le théorème d'équipartition est donc  $\frac{2}{2}(k_B T)$  et donc  $(k_B T)$ .

### 1.5.2 Chaleur spécifique

L'énergie totale est donc :

$$E = 3n_{mol}RT$$

La capacité calorifique

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V$$

soit

$$C_V = 3n_{mol}R$$

qui est environ  $25J/mole/K$ . Dans le cas des solides  $C_p$  et  $C_v$  ont à peu près la même valeur.

## 1.6 Chaleur spécifique : Expression massique

Les quantités que nous avons introduites sont pour l'instant globales. On a un volume  $V$ , qui contient une énergie  $E$  répartie entre  $N$  particules très petites, entre chaque particule, il y a du vide. Mais par la suite, on va travailler sur des quantités plus locales. Notre cadre est celui de la mécanique des "milieux continus". Un milieu continu est par définition "continu", c'est à dire qu'il n'y a pas de trous ou de vides dedans. On dit continu par opposition à "discret" qui est le cas que l'on a étudié jusqu'à présent : on a des atomes ponctuels séparés par du vide. Le milieu est dit "continu" lorsqu'il est étudié à une échelle très supérieure à celle des variations discrètes dues au caractère corpusculaire de la matière. Ces variations rapides sont lissées (une des échelles fondamentales pour un gaz est le libre parcours moyen des molécules, c'est à dire la distance moyenne parcourue entre deux chocs, nous en reparlerons plus loin). On passe donc d'une somme discrète  $\Sigma_i$  à une intégrale continue  $\int$ . Les quantités par unité de masse :

$$E = \int \rho e dv, \text{ avec } V = \int dv \text{ et avec } M = \int \rho dv.$$

## Premier Principe

---

Les capacités sont aussi définies par unité de masse, donc

$$C_V = \int \rho c_v dv \text{ et } C_P = \int \rho c_p dv.$$

Comme  $n_{mol}R = Nk_B$ , on pose  $k_b/m = r$  (avec  $m$  masse moyenne d'un atome d'un atome d'air!), dans le cas de l'air  $r = 287$  :

$$c_v = 715 \text{ J/kg/K} \text{ et } c_p = 1000 \text{ J/kg/K}.$$

Le cas d'un solide est particulièrement simple,  $c_v$  et  $c_p$  sont confondus.

On étudie un fluide dans l'approximation incompressible c'est le  $c_p$  qui est important. Pour les liquides, les effets de la pression étant faibles, on a de même  $c_p$  et  $c_v$  proches.

---

## Premier Principe

### Valeurs de $c_p$

On a vu qu'il y a une relation explicite entre la capacité calorifique et la constante des gaz parfaits. Mais pour les autres corps, la loi n'est pas évidente. Des mesures expérimentales permettent d'obtenir les capacités calorifiques en fonction de la température, ici à 300K

corps	$c_p$ J/kg/K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>	corps	$c_p 10^{-3}$ J/kg/K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>
Alu	903	2702	air (250 K)	1.006	1.39
brique	835	1900	air (300K)	1.007	1.16
Acier	480	8000	NH <sub>3</sub> (300K)	2.158	0.69
Fer	447	7870	He(300K)	5.193	0.16
cuiivre	380	8933	O <sub>2</sub> (300K)	0.92	1.28
glace	2.0	920	H <sub>2</sub> -Ovap(380K)	2.06	0.58
chêne	1.3	720			

Retenons la valeur de  $c_p$  de l'eau qui correspond à la définition de la calorie. Rappelons nous que l'usage courant par de calorie ( $1cal = 4.18J$ ), alors qu'il s'agit de kilo calories, appelées des fois grandes calories ( $1Cal = 4180J$ ).

corps	$c_p 10^{-3}$ J/kg/K	$\rho$ kg/m <sup>3</sup>
eau	4.18	1000
fréon	0.97	1.3
huiles moteur	1.9	800

On écrira que l'énergie interne  $e$  et l'enthalpie  $h$  par unité de masse sont pour un gaz parfait

$$e = c_v T, \text{ et } h = c_p T \text{ avec } c_p/c_v = \gamma, \quad c_p = \frac{\gamma r}{\gamma - 1}, \quad c_v = \frac{r}{\gamma - 1}.$$

On écrira en général, pour tout corps que la variation d'énergie interne  $de$  et la variation d'enthalpie  $dh$  par unité de masse sont (par définition des capacité calorifiques connues et tabulées) :

$$de = c_v(T)dT, \text{ et } dh = c_p(T)dT.$$

## 2 Premier Principe

### 2.1 Energie Interne

On a défini dans ce premier chapitre l'énergie interne du gaz parfait à l'équilibre dans un enceinte, cependant pour des systèmes plus compliqués nous n'avons pas accès à la connaissance exacte de l'expression de cette énergie. Mais on peut facilement avoir accès aux variations d'énergie du corps étudié. Ces variations d'énergie se font par le travail que l'on fournit à ce corps et par la chaleur que l'on lui fournit.

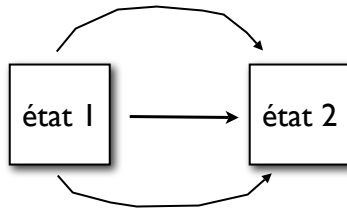


FIG. 2 – Transformations différentes mais menant du même état initial au même état final.

On suppose donc que tout corps a une *énergie interne* notée  $E$ . Cette énergie  $E$  est une fonction d'état car ne dépendant que de l'état du système et pas de son histoire. On exprime  $E(V, T)$  en fonction des variables  $T$  et  $V$ . Ces deux dernières sont appelées variables d'état (elles sont reliées par la loi d'état). Le choix de  $T$  et  $V$  est lié à l'étude des gaz, pour un autre système, on garde  $T$  mais on choisit une autre variable que  $V$ . L'objet d'étude, par exemple du gaz dans un piston est entouré de "l'extérieur". C'est de l'extérieur que des manipulations vont se faire sur cet objet.

Le premier principe s'énonce :

*La variation d'énergie interne du système entre deux états d'équilibre, l'état initial et l'état final, est égale à la somme des travaux des forces extérieures appliquées et des quantités de chaleurs reçues du milieu extérieur.*

On écrit la variation d'énergie lors du passage de l'état 1 à 2 :

$$E_2 - E_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

C'est un bilan énergétique : "final" moins "initial" égale "ce qui varie". On compte ce qui rentre, ce qui sort et on fait le bilan. Il faut donc faire attention aux signes. Ainsi, si  $W > 0$ , l'extérieur a fourni du travail, si  $Q < 0$ , c'est l'extérieur qui reçoit de la chaleur.



---

## Premier et Second Principes

---

- Remarquons que si on fait un cycle, l'état final et initial sont les mêmes, et le travail plus la chaleur sont globalement nuls. C'est ce que l'on appelle l'équivalence entre le travail et la chaleur.
- Un système est dit *isolé* s'il n'échange rien avec l'extérieur,  $W = 0$  et  $Q = 0$ ; son énergie interne est donc constante.
- Parfois, l'énergie interne est notée  $U$ , mais en Mécanique, on utilise l'énergie interne par unité de masse, que l'on note  $e$ , la définition de l'énergie est l'intégrale sur tout le volume considéré de l'énergie par unité de masse :

$$E = \int_{\text{Volume}} \rho e dv.$$

- Si on se donne un système qui ne reçoit ni ne fournit aucune chaleur  $Q = 0$ , mais que ce système fournit du travail,  $W < 0$ , alors l'énergie interne diminue. Au bout d'un certain temps, toute l'énergie interne est épuisée. Le travail s'arrête. Le premier principe s'oppose donc au mouvement perpétuel.

Si on considère une petite transformation on écrit :

$$\boxed{dE = dW + dQ.}$$

Il est parfois d'usage de remplacer le symbole  $dQ$  par  $\delta Q$  pour montrer la certaine incertitude sur la forme exacte des travaux.

On consultera l'annexe de ce chapitre pour avoir un complément d'information important quant au premier principe pour les milieux continus.

## 2.2 Exemple de travaux

Dans le cas général, le travail élémentaire reçu par le système (sous l'action d'une force exercée par l'extérieur) est

$$dW = \vec{F}_{ext} \cdot d\vec{\ell},$$

mais, si on examine la cas d'un gaz dans une enceinte, la force pressante exercée par le milieu extérieur sur l'élément d'aire  $dS$  est

$$d\vec{f} = -P_{ext}dS\vec{n}.$$

Le travail élémentaire est donc :

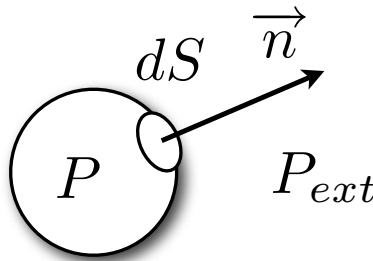


FIG. 3 – Un système soumis à une force extérieure de pression  $P_{ext}$ .

$$dW = -P_{ext}dS\vec{n} \cdot d\vec{\ell} = -P_{ext}dV$$

### Exemples :

- Si on comprime un piston du volume  $V_1$  au volume  $V_2$  en appliquant une pression extérieure constante, le travail est

$$W_{1 \rightarrow 2} = -P_{ext}(V_2 - V_1).$$

- Si on comprime un piston du volume  $V_1$  au volume  $V_2$  en appliquant une pression extérieure qui équilibre toujours la pression intérieure et en imposant une température toujours constante et uniforme ( $T_1 = T_2$ ), le travail élémentaire est  $dW = -PdV$  avec  $P = n_{mol}RT/V$ , donc le travail infinitésimal est  $dW = -n_{mol}RT_1 \frac{dV}{V}$  :

$$W_{1 \rightarrow 2} = -n_{mol}RT_1 \text{Log}(V_2/V_1).$$

- Comprimons cette fois un gaz parfait en supposant qu'il n'y a aucun échange de chaleur avec l'extérieur. On sait que pour le gaz parfait monoatomique  $E = (3/2)n_{mol}RT$ , donc  $dE =$

$dQ + dW$  devient

$(3/2)n_{mol}RdT = 0 - n_{mol}RTdV/V$ , soit  $(3/2)dT/T = -dV/V$ , il y a donc une relation entre  $V$  et  $T$  qui est  $(\frac{T}{T_1})^{3/2} = (\frac{V_1}{V})$ , ou, puisque l'on a toujours la loi des gaz parfaits,  $(\frac{PV}{P_1V_1})^{3/2} = (\frac{V_1}{V})$ , c.a.d.  $PV^{5/3} = P_1V_1^{5/3}$ . On peut enfin calculer le travail,

$$dW = -PdV = -P_1V_1^{5/3}V^{-5/3}dV, \text{ soit } W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2}{3}P_1V_1^{5/3}(V_2^{-2/3} - V_1^{-2/3}),$$

donc ;

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{2}{3}(P_2V_2 - P_1V_1), \text{ avec } P_2 = P_1(V_1/V_2)^{5/3}.$$

### 2.3 Chaleur échangée

On définit la capacité calorifique à volume constant par

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v.$$

On ne connaît pas *a priori* la quantité de chaleur, on note pour une quantité de chaleur échangée :

$$dQ = C_v dT + l dV \text{ ou } dQ = C_p dT + h dP \text{ ou } dQ = l dV + \mu dP.$$

La variation d'énergie d'après le premier principe est :

$$dE = C_v dT + (l - P)dV$$

Dans le cas du gaz parfait, l'énergie interne ne dépend bien que de la température, et donc

$$C_v dT = dQ - PdV \text{ donc } dQ = C_v dT + PdV$$

On définit l'enthalpie  $H = E + PV$ , on a ainsi  $dE = dH - PdV - VdP = dQ - PdV$  donc

$$dH = dQ + VdP$$

On définit la capacité calorifique à pression constante par

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p.$$

Dans le cas du gaz parfait, l'enthalpie ne dépend bien que de la température, et donc

$$C_p dT = dQ + VdP \text{ donc } dQ = C_p dT - VdP$$

**Cas important du gaz parfait**

Pour la gaz parfait, on en déduit alors puisque  $dE = dH - d(n_{mol}RT)$  soit  $C_p - C_v = n_{mol}R$ , il est convenu de poser

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v}$$

d'où :

$$C_v = \frac{n_{mol}R}{\gamma - 1} \text{ et } C_p = \frac{\gamma n_{mol}R}{\gamma - 1}.$$

avec  $\gamma = 1.4$  dans le cas de l'air.

### 3 Second Principe

On introduit une nouvelle fonction d'état thermodynamique : l'entropie, notée  $S$ . Cette fonction est liée au désordre moléculaire.

Par définition de  $S$  on a :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV.$$

Nous avons déjà évoqué des transformations quasistatiques : ce sont des transformations que l'on peut assimiler à une succession d'équilibres. Une transformation quasistatique est réversible si on peut la décrire dans un sens ou d'en l'autre en changeant le sens de la cause qui crée la transformation. Si on préfère généraliser à d'autres cas que les gaz comprimés le terme  $PdV/T$  est l'opposé du travail réversible :

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{-dW_{rev}}{T}.$$

C'est bien le travail réversible qui intervient dans la définition de l'entropie.

#### 3.1 Quantité de chaleur reçue dans le cas d'une transformation réversible

Par définition de l'entropie  $dS = \frac{dE}{T} + \frac{-dW_{rev}}{T}$ , et par le premier principe  $dE = dQ + dW$ , donc si le travail est réversible, on en déduit l'échange de chaleur réversible :  $dQ = TdS$ . On écrit donc souvent :

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T}$$

Si la transformation est adiabatique, on a  $dQ = 0$ , soit aussi  $dS = 0$ . D'où  $0 = C_V dT/T + PdV/T$ , or on a toujours la loi des gaz parfaits,  $PV = n_{mol}RT$  d'où  $0 = C_V dT/T + n_{mol}RdV/V$ , mais on a vu que  $C_V = n_{mol}R/(\gamma - 1)$ , donc une transformation adiabatique (et isentropique) est telle que

$$\frac{dT}{T} = -(\gamma - 1)\frac{dV}{V},$$

ou aussi puisque  $dP/P + dV/V = dT/T$ , une transformation adiabatique (et isentropique) est telle que

$$\frac{dP}{P} + \gamma \frac{dV}{V} = 0.$$

Lors d'une transformation adiabatique réversible

$$PV^\gamma \text{ et } TV^{\gamma-1} \text{ sont constantes.}$$

### 3.2 travail

Calculons le travail lorsque la transformation d'un état 1 à 2 est adiabatique, donc  $PV^\gamma = P_1V_1^\gamma$  le travail est donc

$$dW = -PdV = -P_1V_1^\gamma V^{-\gamma} dV$$

d'où  $W_{1-2} = -\frac{P_1V_1^\gamma(V_2^{-\gamma+1}-V_1^{-\gamma+1})}{-\gamma+1}$  soit l'expression finale

$$W_{1-2} = \frac{P_2V_2 - P_1V_1}{\gamma - 1}$$

on avait déjà fait ce calcul au paragraphe (2.2) pour  $\gamma = 5/3$

### 3.3 Enoncé du second principe

Le second principe est un principe d'évolution.

*Un système isolé hors d'équilibre évolue spontanément jusqu'à ce qu'il atteigne son état d'entropie maximale compatible avec les contraintes extérieures imposées.*

Si on réunit deux corps,  $A$  et  $B$  l'énergie devient  $E_A + E_B$ , le second principe nous dit que

$$dS_{A+B} = dS_A + dS_B \geq 0.$$

### 3.4 Transfert de chaleur

Soit un échange sans travail  $dW = 0$ , d'un système constitué de deux parties 1 et 2, l'ensemble étant isolé :  $dQ_1 + dQ_2 = 0$

La variation d'entropie de l'ensemble est

$$dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \geq 0$$

donc

$$dQ_1 \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \geq 0$$

Si  $T_2 > T_1$  alors  $dQ_1 \geq 0$ , et  $dQ_2 \leq 0$  donc l'objet 1 gagne de la chaleur, l'objet 2 perd de la chaleur, c'est bien l'objet chaud (2) qui se refroidit, et l'objet froid (1) qui se réchauffe.

Le sens d'écoulement de la chaleur est régi par le second principe.

### 3.5 Coefficient global de transfert de chaleur

Prenons  $T_1 = T$ ,  $T_2 = T + dT$  puis  $dQ_2 = dQ = -dQ_1$

$$dS = \frac{dQ_1}{T_1} + \frac{dQ_2}{T_2} \geq 0 \text{ devient } -dQ\left(\frac{dT}{T^2}\right) \geq 0$$

si on pose  $dQ = -KdT$  avec  $K > 0$  on a l'inégalité fondamentale :

$$dS = K\left(\frac{dT}{T}\right)^2 \geq 0.$$

Un coefficient d'échange de chaleur  $K$  est tel que  $dQ = -KdT$  avec  $K > 0$ .

Cette remarque n'est pas anecdotique, elle traduit bien le sens des transferts de chaleur que l'on observe : la chaleur va du chaud au froid. Cette inégalité sera utilisé dans l'expression de la loi de conduction de Fourier.

### 3.6 Application, les machines thermiques

On oubliera dans une première et une seconde lecture ce paragraphe. On n'oubliera cependant pas que l'étude de transferts de chaleur dans les moteurs est d'une importance pratique très importante.

#### 3.6.1 Machines thermiques

Parmi les machines thermiques, on a les moteurs, les pompes à chaleur et les réfrigérateurs. Grâce au premier et au second principe, on peut calculer les échanges de chaleurs et de travaux mis en jeu. On peut aussi calculer le rendement maximal en fonction des températures des sources froides et chaudes.

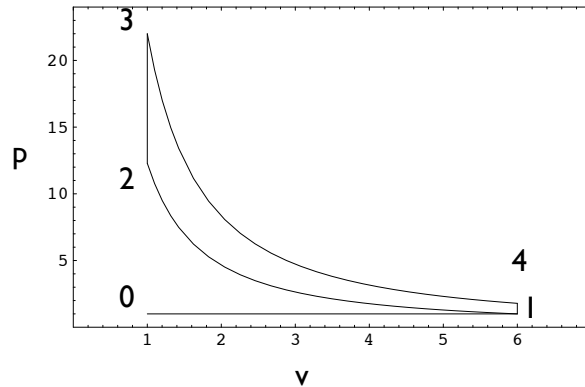


FIG. 4 – Cycle de " Beau de Rochas/ Otto" du moteur à Explosion (moteur à 4 temps)

#### 3.6.2 Cycle du moteur à Explosion

Nous décrivons ici le cycle du moteur à 4 temps (moteur à explosion standard). Le diagramme  $P, V$  est tracé sur la figure. Il s'agit d'air mélangé à de l'essence enfermé dans le piston. On a les volumes minimum et maximum du piston  $V_1 = 40\text{cm}^3$  et  $V_2 = 240\text{cm}^3$ . On appelle  $\alpha = V_1/V_2$  le taux de compression, par exemple 6 est une valeur réaliste.

- Premier temps, de 0 à 1, c'est l'admission, le volume du piston passe de  $V_1$  à  $V_2$ . La température est de  $T=300\text{K}$ , la pression 1 Atm (température et pression extérieurs de l'air).
- Deuxième temps, on a ensuite une compression isentropique de 1 à 2. Le volume est comprimé. La pression passe de 1 atm à  $(1./6)^{(-1.4)}\text{Atm}$ . ( $P_1V_1^\gamma = P_2V_2^\gamma$ ) La température en 2 est  $T_2/T_1 = (V_1/V_2)^{(\gamma-1)} = 300(1./6)^{(-1.4+1)} = 614\text{K}$



- Troisième temps, de 2 à 3 : explosion, la température du mélange s'élève brusquement pendant l'explosion induite par la bougie dans la chambre de combustion. Le volume ne change pas (isochore). La température dépend du taux de compression et de la nature du combustible,  $T_3 = 1500K$  est un ordre de grandeur réaliste.
- Troisième temps, suite, refroidissement adiabatique lors de la détente de 3 à 4. Donc  $T_3/T_4 = (V_1/V_2)^{(\gamma-1)} = 1500(6)^{(-1.4+1)} = 732K$  la pression est maintenant de 2.44 Atm.
- de 4 à 5, c'est 4ième temps : l'échappement. La soupape d'échappement est ouverte. Les gaz brûlés subissent une détente de 4 à 5 en principe isochore et sortent.

D'après le premier principe, sur un cycle, on revient au point de départ. Il n'y a pas de variation d'énergie interne (en fait c'est faux, car ce n'est pas le même gaz à chaque cycle!).

$$W_{cycle} + Q = 0 \text{ donc } W_{cycle} = -Q = -(Q_{2-3} + Q_{4-1})$$

La chaleur reçue est  $Q_{2-3}$  pendant la phase d'explosion, la phase de détente fournit de la chaleur. Les autres phases sont adiabatiques. Le travail est négatif, car on a fait un moteur.

Le rendement est recette/dépense :

$$r = -W/Q_{recue} = \frac{(Q_{2-3} + Q_{4-1})}{Q_{2-3}} = 1 + \frac{Q_{4-1}}{Q_{2-3}}$$

avec  $Q_{2-3} = C_V(T_3 - T_2)$  et  $Q_{4-1} = C_V(T_1 - T_4)$  soit  $r = 1 - \frac{(T_4 - T_1)}{(T_3 - T_2)}$

le rendement est donc  $(1 - 6^{-0.4})$

$$r = 1 - \alpha^{1-\gamma} \text{ soit } 51\%$$

il est indépendant de la quantité de fluide brûlé et ne dépend que du rapport volumétrique.

Remarque, les moteurs tournent à 4000 tr/min, soit donc deux tours de vilebrequin pendant un cycle de 4 temps, il y a donc 2000 cycles/min, soit  $3 \cdot 10^{-2}s$  pour un cycle.

Le cycle réel est complètement déformé.

## 4 Conclusion

Nous avons maintenant les bases de la calorimétrie et des variations de température dans un gaz.

Retenons que l'on cherche à écrire dans un domaine donné des relations de conservation sous la forme générale :

$$\begin{aligned} & \text{variation temporelle totale} = \\ & = (\text{ce qui rentre} - \text{ce qui sort}) + \\ & + \text{création intérieure volumique} \end{aligned}$$

Retenons la forme locale du "premier principe" pour une petite transformation :

$$\boxed{dE = dW + dQ.}$$

Le second principe introduit une fonction appelée entropie.

On définit la capacité calorifique à volume constant par

$$C_v = \left( \frac{\partial E}{\partial T} \right)_v.$$

On définit l'enthalpie  $H = E + PV$ , et la capacité calorifique à pression constante par

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p.$$

## 5 Annexe : Remarque subtile importante : Variations temporelles et création d'irréversibilité

### 5.0.3 Rappel de la définition donnée plus haut

Revenons sur l'expression du premier principe dans le cas où le temps intervient. Dans ce cas on parle de thermodynamique, et ce que l'on appelait avant la thermodynamique est appelé "thermostatique". On suppose donc que tout corps a une *énergie interne* notée  $E$ . Cette énergie  $E$  est une fonction d'état car ne dépendant que de l'état du système et pas de son histoire. L'objet d'étude, par exemple du gaz dans un piston est entouré de "l'extérieur". C'est de l'extérieur que des manipulations vont se faire sur cet objet.

Le premier principe de la "thermostatique" s'énonce (voir ce que l'on a écrit avant, qui est reproduit *in extenso*) :

*La variation d'énergie interne du système entre deux états d'équilibre, l'état initial et l'état final, est égale à la somme des travaux des forces extérieures appliquées et des quantités de chaleurs reçues du milieu extérieur.*

On écrit la variation d'énergie lors du passage de l'état 1 à 2 :

$$E_2 - E_1 = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

C'est un bilan énergétique : "final" moins "initial" égale "ce qui varie". On compte ce qui rentre, ce qui sort et on fait le bilan. Il faut donc faire attention aux signes. Ainsi, si  $W > 0$ , l'extérieur a fourni du travail, si  $Q < 0$ , c'est l'extérieur qui reçoit de la chaleur.

Si on considère une petite transformation on écrit :

$$dE = dW_{ext} + dQ.$$

### 5.1 Introduction du temps

De fait, pour l'instant, nous n'avons examiné que des variations infinitésimales et des suites d'états d'équilibre. On va supposer que chaque élément de milieu considéré reste en équilibre thermodynamique (c'est "l'hypothèse de l'état local associé"). On peut donc, s'il y a des variations temporelles sur une échelle de temps pas trop rapide pour que l'équilibre thermostatique soit toujours respecté, écrire des variations temporelles. Comme en réalité, le gaz va se déplacer et avoir une certaine énergie cinétique, disons  $E_c$ , par définition des variations d'énergie cinétique, on a :

$$\frac{dE_c}{dt} = P_{ext} + P_{int}$$

---

## Premier et Second Principes

---

la variation d'énergie par rapport au temps, est une Puissance. L'unité de puissance est le Watt. La variation d'énergie cinétique est égale à la puissance de toutes les forces appliquées : extérieures et intérieures. On va donc maintenant compter toute l'énergie dans le bilan, l'énergie interne **et** l'énergie mécanique. La variation d'énergie totale est alors par bilan simple :

$$\frac{dE}{dt} + \frac{dE_c}{dt} = P_{ext} + \dot{Q}$$

où  $P_{ext} = \frac{dW_{ext}}{dt}$  est la puissance des forces extérieures, et  $\dot{Q} = dQ/dt$  le taux de chaleur échangé. Au final, on écrira donc le premier principe sous la forme d'une variation d'énergie par rapport au temps :

$$\boxed{\frac{dE}{dt} = -P_{int} + \dot{Q}}$$

Le premier principe s'énonce pour un milieu continu :

*La dérivée de l'énergie interne est la somme du taux de chaleur reçu et du taux d'énergie dû aux efforts intérieurs.*

Bien entendu, lorsque l'on fait des petites transformations lentes, l'intérieur est toujours en équilibre avec l'extérieur, et donc il n'y a pas d'énergie cinétique :  $0 = dW_{ext} + dW_{int}$  et ainsi on retrouve  $dE = dW_{ext} + dQ$  .

On fera donc bien attention au cadre dans lequel on travaille. En "Thermostatique" simple et de base, ou en "Thermodynamique", c'est ce dernier cas qui nous intéresse en Mécanique.

## 5.2 A propos de l'irréversibilité

Un résumé ultime de la *Thermodynamique* sera d'écrire le premier principe avec les puissances :

$$\frac{dE}{dt} = \dot{Q} - P_{int},$$

de remarquer que dans les taux de chaleur et dans les travaux, il y a une part réversible et une part irréversible :

$$\dot{Q} = \dot{Q}_{irrev} + \dot{Q}_{rev} \text{ et de même } -P_{int} = \frac{dW_{irrev}}{dt} + \frac{dW_{rev}}{dt}$$

puis d'écrire le second principe qui définit  $S$  fonction d'état de différentielle fonction de la variable  $E$  et des autres variables liées au travail *réversible* :

$$dS = \frac{dE}{T} - \frac{dW_{rev}}{T}.$$

Le deuxième ingrédient de l'Entropie est la définition de l'irréversibilité (la création d'entropie  $\dot{\sigma}$  est positive) :  $\frac{dS}{dt} = \frac{1}{T} \frac{dQ_{rev}}{dt} + \dot{\sigma}$

par élimination de  $\dot{Q}_{rev}$  entre cette dernière et le premier principe, on obtient la relation dite de de "Clausius Duhem" :

$$\dot{\sigma} = \left( \frac{dS}{dt} - \frac{1}{T} \frac{dE}{dt} \right) + \frac{1}{T} \frac{dQ_{irrev}}{dt} + \frac{1}{T} (-P_{int,}) > 0$$

c'est à dire que c'est bien la part irréversible des échanges de chaleur et de travail qui créent de l'entropie

$$\dot{\sigma} = \frac{1}{T} \frac{dQ_{irrev}}{dt} + \frac{1}{T} \frac{dW_{irrev}}{dt} > 0$$

en pratique, il s'agit des effets visqueux et de transfert de chaleur (associés à la loi de Fourier que nous verrons plus loin).



FIG. 5 – James Watt 1736-1819 et James Thomson Lord Kelvin 1824-1907, deux célébrités de Glasgow, photo PYL.

### Références

- H.B. Callen, "Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics," 2d ed., Wiley (1985).  
P. Germain (1986) "Mécanique X" Tome 1 Ellipse  
H. Lumbroso, Thermodynamique. Problèmes résolus Ediscience 1998  
P.-Y. Lagrée, Premier et Second Principes, Cours MECAVENIR 2009  
C. Lhuillier & J. Rous "Introduction à la thermodynamique", Dunod 1994  
A. Watsky, "Thermodynamique macroscopique : à l'usage des étudiants en sciences de l'ingénieur", Bruxelles De Boeck 2007  
[http ://www.univ-paris12.fr/www/labs/lmp/watzky/C/ThF/index.html](http://www.univ-paris12.fr/www/labs/lmp/watzky/C/ThF/index.html)

Consulter aussi [http ://www.lmm.jussieu.fr/~lagree/COURS/MECAVENIR](http://www.lmm.jussieu.fr/~lagree/COURS/MECAVENIR) le cours complet de thermique de *P.-Y. Lagrée*, qui présente ensuite l'application de concepts de la Thermo à la "Thermique".