

Sur le premier principe de la thermodynamique (remarques sur sa mise en pratique)

DANIEL FARGUE

Ecole des Mines, 60 bd Saint-Michel, 75272 Paris cedex 06

*En hommage à Georges Lochak,
et à la mémoire de Francis Fer*

RÉSUMÉ. En thermodynamique, si le deuxième principe a suscité bien des discussions, le premier semble s'imposer à tous comme une évidence. Et pourtant sa mise en œuvre pratique, ne va pas toujours de soi comme on le montre ici sur l'exemple du milieu poreux.

1 Premier principe ou conservation de l'énergie ?

Bien qu'on emploie souvent ces deux expressions l'une pour l'autre, on peut se poser plusieurs questions à ce propos. Y a-t-il une différence entre ces deux principes, et si oui, quel est l'apport du premier principe par rapport à la conservation de l'énergie, quel est alors son domaine de validité ? En fait ces interrogations renvoient implicitement à une autre question, qu'est-ce qui distingue la thermo-dynamique de la dynamique tout court ? La réponse qui vient immédiatement à l'esprit est "la chaleur et le second principe", mais ce n'est pas la seule, le second principe a aussi sa place en dynamique comme L. de Broglie l'a montré [7], quant au premier principe, il soulève déjà bon nombre des questions fondamentales de la thermodynamique comme on va le voir.

Sous sa forme de base, écrite pour un système fermé (c'est-à-dire n'échangeant pas de masse avec l'extérieur), l'expression du premier principe comporte quatre termes :

$$dU + dK = dW_e + dQ \quad (1)$$

respectivement variation d'énergie interne, variation d'énergie cinétique, travail des forces externes et quantité de chaleur absorbée. Dans la

dynamique classique, la conservation de l'énergie n'en possède que trois,

$$dV + dK = dW_e \quad (2)$$

respectivement énergie potentielle mutuelle des composants du système, énergie cinétique, travail des forces externes.¹

Les deux différences essentielles concernent d'abord l'intervention de la quantité de chaleur, bien sûr, mais tout autant l'introduction de la *fonction d'état* énergie interne, ce qui met tout de suite en évidence l'importance de la notion d'état (sans laquelle rien ne distingue l'énergie interne des autres termes, et qui donne son sens au "principe de l'état initial et de l'état final"), propre à la thermodynamique.

Curieusement, certains traités considèrent cette notion comme si intuitive qu'ils n'en donnent aucune définition précise [20, 9]. Chez la plupart des thermodynamiciens cependant, le premier principe est clairement distingué de la conservation de l'énergie, et s'accompagne de développements plus ou moins longs sur l'état et les variables d'état²

Tout le problème, tant au niveau macroscopique qu'à celui de la thermodynamique statistique consiste donc à mettre en correspondance, éventuellement en les scindant en plusieurs parties, les différents termes des équations (1) et (2). Il est, de l'avis général, réputé simple, et sa solution ne devrait pas valoir qu'on s'y arrête. Cela est vrai pour les cas courants, classiques, des systèmes composés de phases bien distinctes (qui constituent l'objet central de la thermodynamique selon Planck, [18] p. 11), mais cette opération est plus subtile dans bien des cas.

Un premier exemple, montrant que la distinction entre travail et chaleur ne va pas de soi, même au niveau macroscopique, est donné par F. Fer³. Il s'agit du cas de deux solides qui frottent l'un sur l'autre. Le travail des forces de contact (donc le frottement), fait partie du travail des forces externes quand on écrit le premier principe séparément pour chacun des solides. Mais si on écrit ce même principe pour l'ensemble des deux solides, on *démontre* alors que cette même quantité d'énergie

¹[14] tome I p. 61.

²Duhem [12] consacre plus de 50 pages à les définir. Fer [14] tome I p. 48 écrit : "... le véritable contenu du premier principe n'est pleinement acquis qu'à partir du moment où on prend nettement conscience de la notion d'état et de ce que l'énergie interne est fonction de ce seul état." Zemansky, et Dittman [21] le soulignent aussi : "... the equation expresses more than the principle of energy. It states that there exists an energy function ... "

³[14] tome I p. 57.

doit être incorporée dans la quantité de chaleur absorbée par le système global ! Premier constat : chaleur ou travail, c'est selon.

Le deuxième exemple concerne l'énergie cinétique. Dans le cas de la mécanique classique, non relativiste, il est facile de définir pour chaque élément de volume à l'échelle macroscopique le mouvement de son centre de gravité, puis de distinguer l'énergie cinétique macroscopique, qui va donner le terme dK dans le premier principe, de l'énergie cinétique d'agitation dont la somme avec l'énergie mutuelle d'interaction forme l'énergie interne. Premier principe et conservation de l'énergie au niveau microscopique coïncident alors. Cette démarche s'étend sans difficulté dans le cas relativiste lorsque les particules sont sans interactions. Qu'en est-il dans la situation réelle, où elles interagissent par l'intermédiaire de champs retardés ? A ma connaissance le cas n'est pas résolu, et ce problème n'est peut-être pas sans rapports avec celui de la variance de la chaleur, pour laquelle deux formules se partagent la faveur des physiciens⁴. En effet, le rôle, essentiel, mais rarement souligné⁵ que joue le référentiel du centre de gravité dans l'expression du premier principe rend particulièrement délicate l'extension de la thermodynamique aux systèmes relativistes, comme d'ailleurs la *mesure* (voire la définition) même d'une quantité de chaleur.

Mais il n'est pas besoin d'envisager des domaines si éloignés du cœur même de la thermodynamique pour constater des bizarreries. L'exemple qui suit ne fait intervenir que des phases, et des mouvements extrêmement lents.

2 L'exemple du milieu poreux

Un milieu poreux complètement imbibé, comme un sable, un grès ou une argile gorgés d'eau, est constitué de deux phases, distinctes mais qui s'interpénètrent intimement. L'une est un solide, que nous supposons strictement indéformable pour simplifier, l'autre un fluide, qui percole à travers la matrice solide. Pour décrire un tel système à l'échelle dite du "volume élémentaire représentatif", petit devant le volume total considéré, mais grand devant les dimensions des pores, le jeu de variables d'état le plus couramment utilisé s'inspire, de manière très banale, de celui des solutions binaires, l'échelle du pore jouant un rôle analogue

⁴Outre les fondateurs de la relativité, comme Einstein ou Planck, on pourra lire par exemple [1, 2, 7, 8, 16]

⁵Sauf chez F. Fer [14] tome I p. 49.

à l'échelle atomique en thermodynamique statistique. Les deux constituants étant ici le solide et le fluide, on choisit donc la température T en chaque point, et les masses volumiques, du solide ρ_s , et du fluide ρ_f . Une seule température suffit, puisque l'interpénétration du solide et du fluide est telle que tout le monde admet qu'elle a la même valeur dans les deux milieux, son échelle de variation étant nettement supérieure à la taille des pores. Le rapport du volume occupé par le fluide au volume total de chaque élément macroscopique est la porosité ε du milieu.

Dans ce cadre, cependant, deux attitudes sont possibles, qui mènent à des écritures différentes du premier principe.

2.1 Première approche, en accord avec la thermodynamique des milieux continus

En exploitant au maximum l'analogie avec une solution binaire, mais en tenant compte cependant de l'importante différence de comportement mécanique entre le solide et le fluide, on peut monter une théorie qui s'inspire de la démarche classique de la thermodynamique des processus irréversibles [19, 15, 14]. On retrouve alors [13, 10] les lois connues (loi de Darcy en particulier), plus quelques effets particuliers aux milieux poreux. Le bilan d'énergie effectué sur un domaine quelconque du milieu total, traité comme un unique milieu continu, aboutit comme d'habitude à l'expression suivante du premier principe :

$$\rho\left(\frac{\partial}{\partial t} + \vec{w} \cdot \nabla\right)u = \lambda \Delta T \quad (3)$$

en négligeant les énergies cinétiques et en considérant uniquement le transfert de chaleur par conductibilité, de coefficient λ . Ici u désigne l'énergie interne massique du milieu (fluide plus solide), ρ la masse volumique totale et \vec{w} la vitesse barycentrique. Elles ont pour valeur

$$\begin{aligned} \rho &= \varepsilon \rho_f + (1 - \varepsilon) \rho_s \\ \rho \vec{w} &= \rho_f \vec{w}_f + \rho_s \vec{w}_s = \rho_f \vec{w}_f \\ \rho u &= \varepsilon \rho_f u_f + (1 - \varepsilon) \rho_s u_s \end{aligned} \quad (4)$$

puisque si la vitesse d'écoulement fluide \vec{w}_f est non nulle, celle du solide, immobile, disparaît.

Dans le cas le plus simple de comportement du solide et du fluide (incompressibles, énergie interfaciale constante), l'énergie interne massique

du milieu vaut

$$u = \frac{\varepsilon \rho_f}{\rho} c_f T + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_s}{\rho} c_s T + \text{const.}$$

si c_f, c_s sont respectivement les chaleurs massiques du fluide et du solide.

En posant

$$c = \frac{\varepsilon \rho_f}{\rho} c_f + \frac{(1 - \varepsilon) \rho_s}{\rho} c_s \quad (5)$$

le premier principe s'écrit donc

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho c \vec{w} \cdot \nabla T = \lambda \Delta T \quad (6)$$

Cette équation est essentielle dans la description de l'évolution du milieu car c'est elle qui détermine le champ de température, qui, par exemple, joue un rôle déterminant dans les phénomènes de convection que l'on rencontre dans les milieux naturels, aquifères ou réservoirs pétroliers.

2.2 Deuxième approche, en accord avec la thermodynamique des écoulements (énergétique)

Depuis l'expérience dite "détente de Joule-Thomson", tous les ingénieurs qui utilisent la thermodynamique appliquée à des installations dans lesquelles des fluides entrent et sortent par des conduites, comme les centrales, les turboréacteurs ou les installations de climatisation, écrivent le premier principe sous la forme

$$\frac{dU}{dt} \equiv \frac{d}{dt} \int_V \rho u \, dV = \sum_{(e-s)} \dot{m} h + \dot{W} + \dot{Q}$$

La somme porte sur les entrées-sorties, où h est l'enthalpie massique du fluide, et \dot{m} son débit dans la conduite. \dot{W}, \dot{Q} sont respectivement les puissances mécanique utile et calorifique absorbées par le volume V .

Cette formule est parfaitement bien vérifiée tant dans la pratique, que dans des expériences de laboratoire [11] (qui posent d'ailleurs un autre problème, celui de son explication au niveau moléculaire). On ne voit donc pas pourquoi on ne pourrait pas l'appliquer aux pores du milieu poreux ; cela conduit immédiatement (en milieu condensé, on peut confondre h et u) à l'équation locale

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f c_f \vec{w}_f \cdot \nabla T = \lambda \Delta T \quad (7)$$

adoptée dans la plupart des travaux sur les écoulements en milieu poreux[?, 6]. L'ennui est qu'elle ne coïncide pas avec la précédente ! Le "paradoxe" est encore plus flagrant si l'on récrit la première version (6) du premier principe (grâce à (4)) sous la forme

$$\rho c \frac{\partial T}{\partial t} + \rho_f c_f \vec{w}_f \cdot \nabla T = \lambda \Delta T \quad (8)$$

Que doit-on donc adopter comme terme de convection, $\rho_f c_f \vec{w}_f \cdot \nabla T$ ou $\rho_f c_f \vec{w}_f \cdot \nabla T$ chaleur massique du seul fluide c_f , ou chaleur massique moyenne c ?

2.3 Faut-il concilier les deux expressions ou les renvoyer dos à dos ?

La première réponse qui vient à l'esprit est de faire appel à l'expérience, qui devrait pouvoir trancher. Malheureusement, personne ne s'étant posé la question, aucune donnée accessible n'est, à ma connaissance assez précise pour conclure.

En revanche, on peut avoir une première idée en considérant deux cas limites, bien connus. Dans le cas où les pores sont très fins, de dimensions atomiques, comme dans des argiles par exemple, le milieu est si proche d'une solution qu'on est sûr de la validité de la première approche. A l'opposé, si les pores sont suffisamment gros, on est sûr que la deuxième approche, les assimilant à des canaux macroscopiques, est valable.

Mais il n'y a dans ces deux modèles aucun paramètre permettant de passer progressivement de l'un à l'autre, car ils utilisent exactement le même jeu de variables d'état. Pour échapper à ce dilemme, il semble bien qu'il faille modifier non le premier principe, dont les deux versions paraissent également valables, mais plutôt la description même du milieu, c'est-à-dire l'ensemble des variables d'état.

Dans la deuxième approche en effet la distinction entre les deux milieux solide et fluide est plus tranchée que dans la première et il serait plus cohérent de mieux prendre en compte cette distinction en introduisant deux températures au lieu d'une, en distinguant la température du fluide T_f de celle du solide T_s . Ce type de milieu où l'on définit deux températures en chaque point a déjà été envisagé, dans les plasmas[5] ou dans certains milieux poreux [4].

La réconciliation entre les deux équations précédentes peut alors s'imaginer comme suit, bien qu'à ma connaissance le calcul reste encore à faire. Dans le cas où le fluide et le solide ont des températures

différentes, le premier principe (deux équations, une par milieu), complété par une équation de transfert de la chaleur, dépendant de ces deux températures, devrait permettre la détermination des deux champs de température, pour une taille de pore donnée. Quand cette dernière diminue, le transfert de chaleur étant de plus en plus rapide et facile, les deux températures tendent l'une vers l'autre, et on passe ainsi à la description à une seule température, où le fluide entrant cède instantanément son énergie au solide, si bien qu'il n'est plus du tout paradoxal de voir apparaître la chaleur massique moyenne dans le terme de convection et non la chaleur massique du seul fluide.

Si cette explication est exacte, il est intéressant de noter que le raccord entre ces deux théories se fait sur leurs solutions plutôt que directement sur leurs formulations, qui restent incompatibles.

3 Quelques remarques en guise de conclusion

Ce petit exemple, tiré de la pratique de la thermodynamique, illustre, me semble-t-il, une idée chère à G. Lochak [17] : pour l'instant, plus qu'une image du monde, la physique nous donne des images partielles des phénomènes, une multitude de facettes reflétant la réalité, et qui se raccordent plus ou moins facilement les unes aux autres.

Et encore il s'agit ici du premier principe, l'un des plus solides de toute la physique. En fait, on a l'impression qu'un principe n'a réellement de sens qu'au sein d'une théorie, et le premier principe de la thermodynamique ne fait pas exception à la règle, malgré son "universalité".

Je crois enfin qu'il faudrait déloger la thermodynamique du piédestal où on l'a trop souvent placée ; loin d'être une théorie "à principes" d'une validité absolue et générale, elle est comme les autres, sujette, dès qu'elle doit réellement être mise en application, aux mêmes vicissitudes – précision et domaine de validité limités – mais dans laquelle il reste encore beaucoup de phénomènes à approfondir.

Références

- [1] H. Arzeliès, *Thermodynamique relativiste et quantique*, Gauthier-Villars, Paris 1968
- [2] H. Arzeliès, *Problèmes actuels en théorie électromagnétique macroscopique : réalité du champ, potentiels avancés*, in "La pensée physique contemporaine", Ed Augustin Fresnel, Moulidars, 1982

- [3] J. Bear, *Dynamics of fluids in porous media*, American Elsevier, New-York 1972
- [4] J.C. Benet, P. Jouanna : Int. J. Heat Mass Transfer, **26** (11), 1585-1595 (1983)
- [5] D.B. Boercker, R.M. More, Phys. Rev., **A33**, 1859 (1986)
- [6] S. Bories, M. Prat, *Transferts de chaleur dans les milieux poreux*, in Génie énergétique, Techniques de l'ingénieur, Strasbourg 1998
- [7] L. de Broglie, *La thermodynamique de la particule isolée*, Gauthier-Villars, Paris, 1964
- [8] L. de Broglie, *Diverses questions de mécanique et de thermodynamique relativistes*, Springer, Berlin 1995
- [9] H.B. Callen, *Thermodynamics*, Wiley, New York 1961
- [10] P. Costesèque, D. Fargue, Ph. Jamet, *Thermodiffusion in porous media and its consequences*, Lectures Notes in Physics, Springer 2001, à paraître
- [11] M. Dembno-Tchaikowsky, Ann. Fond. L. de Broglie, **12**, 85 (1987)
- [12] P. Duhem, *Traité d'énergétique*, Gauthier-Villars, Paris, 1911
- [13] D. Fargue, Ph. Jamet, Entropie, **184-185**, 17-22 (1994)
- [14] F. Fer : *Thermodynamique Macroscopique*, tomes I et II, Gordon and Breach, London 1971
- [15] S.R. De Groot, P. Mazur : *Non-equilibrium Thermodynamics*, North-Holland, Amsterdam 1961
- [16] G. Lochak, *La thermodynamique cachée des particules*, in "Louis de Broglie, sa conception du monde physique", Gauthier-Villars, Paris 1973
- [17] G. Lochak, *Mécanismes et régularités de la nature inanimée*, Texte de 81 pages commandé par Einaudi (Turin) pour une " Encyclopédie de la nature ", projet abandonné en raison de difficultés financières de l'Editeur, 1984.
- [18] M. Planck, *Leçons de thermodynamique*, trad. R. Chevassus, Hermann, Paris 1913
- [19] I. Prigogine : *Etude Thermodynamique des Phénomènes Irréversibles* Dunod et Desoer 1947
- [20] A. Sommerfeld, *Thermodynamics and statistical mechanics*, Academic Press, New York 1964
- [21] M.W. Zemansky, R.H. Dittman, *Heat and thermodynamics*, Mac Graw Hill 1981.

(Manuscrit reçu le 27 avril 2001)