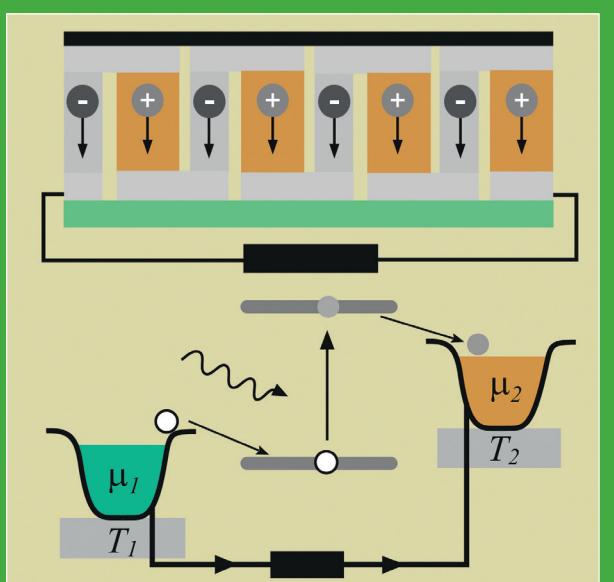


SAVOIRS

PHYSIQUE

ACTUELS

PHYSIQUE DE LA CONVERSION D'ÉNERGIE



JEAN-MARCEL RAX

CNRS ÉDITIONS

edp sciences

Jean-Marcel Rax

Physique de la conversion d'énergie

S A V O I R S A C T U E L S

EDP Sciences/CNRS ÉDITIONS

Imprimé en France.

© 2015, EDP Sciences, 17, avenue du Hoggar, BP 112, Parc d'activités de Courtabœuf,
91944 Les Ulis Cedex A
et
CNRS ÉDITIONS, 15, rue Malebranche, 75005 Paris.

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés réservés pour tous pays. Toute reproduction ou représentation intégrale ou partielle, par quelque procédé que ce soit, des pages publiées dans le présent ouvrage, faite sans l'autorisation de l'éditeur est illicite et constitue une contrefaçon. Seules sont autorisées, d'une part, les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective, et d'autre part, les courtes citations justifiées par le caractère scientifique ou d'information de l'œuvre dans laquelle elles sont incorporées (art. L. 122-4, L. 122-5 et L. 335-2 du Code de la propriété intellectuelle). Des photocopies payantes peuvent être réalisées avec l'accord de l'éditeur. S'adresser au : Centre français d'exploitation du droit de copie, 3, rue Hautefeuille, 75006 Paris. Tél. : 01 43 26 95 35.

ISBN EDP Sciences 978-2-7598-0792-5

ISBN CNRS ÉDITIONS 978-2-271-08670-9

À Josette,
pour Blandine, Jean, Simon et Paul.

Vj k'u'r ci g'lpvgpvkqpcm{ 'ighv'dn^cpm

Préface

Jean-Marcel Rax propose un ouvrage remarquable à la fois du point de vue des sujets traités et de la façon de les aborder. Les questions de l'énergie sont ici envisagées dans leur complexité et leur variété, des sujets qui ont toujours été au cœur de la science et de la technique et dont l'intérêt pratique et sociétal est désormais considérable. Alors que les ouvrages généraux qui traitent de l'énergie se sont multipliés avec l'apparition des grandes questions posées par l'avenir de l'énergie et la transition énergétique future, les livres qui traitent du problème au niveau scientifique sont plus rares et d'autant plus remarquables et incontestablement utiles. C'est un point de vue de physicien qui est adopté ici, celui d'un physicien très au fait des grands principes fondamentaux et des grandes méthodes de la physique. A chaque étape les problèmes sont abordés au moyen d'une combinaison d'analyses aux diverses échelles microscopiques, mésoscopiques et macroscopiques incluant la physique statistique, la thermodynamique, la physique du solide et la mécanique des milieux continus.

Physicien des plasmas reconnu pour ses travaux de recherche, médaille d'argent du CNRS, Jean-Marcel Rax, apporte ici une vision qui dépasse le cadre de son domaine d'investigation tout en conservant les méthodes habituelles de ce domaine qui allient des analyses à toutes les échelles. Le résultat est un ouvrage qui réalise une belle synthèse des phénomènes de conversion d'énergie. On a ainsi une vision originale de sujets qui sont généralement traités de façon séparée avec les caractéristiques principales suivantes :

- une présentation unifiée du point de vue de la physique des notions d'énergie et d'entropie ;
- des analyses qui font le lien entre la physique aux diverses échelles microscopique, mésoscopique et macroscopique ;
- une intéressante comparaison entre des machines thermiques et chimiques s'appuyant sur des analyses détaillées de l'efficacité énergétique ;
- un traitement fondamental des concepts qui sont à la base des moyens de conversion directe de l'énergie.

Ce livre suppose une connaissance préalable de physique et de thermodynamique. Il s'adresse à des étudiants de niveau Master ou des élèves d'Écoles

d'ingénieurs prêts à le lire un stylo à la main pour suivre les calculs détaillés, comprendre les concepts, les méthodes d'analyse et les estimations en ordre de grandeur.

Cet ouvrage s'adresse aussi à des ingénieurs qui souhaitent retrouver les principes physiques des technologies de l'énergie ou à des chercheurs de domaines variés, physiciens, mécaniciens, chimistes, énergéticiens... Il peut être lu sans difficultés car son auteur a mis un soin particulier dans la présentation logique, argumentée et progressive des notions centrales du domaine étudié, dans les développements mathématiques et dans la clarté de l'exposé. Les talents pédagogiques de Jean-Marcel Rax, son expérience d'enseignement de haut niveau à l'Université d'Orsay et à l'École Polytechnique sont ici apparents et donnent toute sa qualité à l'exposé.

Cette synthèse devrait non seulement prendre place dans la bibliothèque de tous ceux qui veulent comprendre la science de l'énergie mais se trouver aussi à portée de main de ceux qui travaillent dans le domaine de l'énergie.

Sébastien Candel

Professeur des Universités à l'École Centrale Paris

Membre de l'Académie des sciences et de l'Académie des technologies

Avant-propos

Les concepts d'énergie et d'entropie furent dégagés à travers un processus historique dont l'essentiel du développement se situe entre 1830 et 1930. Issue de cette histoire, l'analyse des limitations des machines de conversion d'énergie offre un champ d'applications historiquement fécond et un lieu d'échange privilégié entre physiciens et ingénieurs.

Les *gradients de variables intensives* constituent des écarts à l'équilibre thermodynamique permettant d'extraire du travail de notre environnement : différences de potentiels mécanique et électrique, pression, température et potentiel chimique.

Les procédés de *conversion d'énergie* utilisant ces sources d'énergies libres sont toujours accompagnés d'une *production d'entropie*. L'extraction d'énergie libre des gradients de potentiel mécanique, de potentiel électrique et de pression, mettant en jeu un petit nombre de degrés de liberté, l'efficacité des machines hydrauliques, électriques et pneumatiques est voisine de l'unité. Par contre, l'utilisation des gradients de températures et de potentiels chimiques est fortement limitée par le fait que l'énergie cinétique d'agitation thermique, et l'énergie potentielle d'engagement au sein de liaisons chimiques, sont distribuées sur un très grand nombre de degrés de liberté.

Cet ouvrage de *Physique de la Conversion d'Energie* est articulé autour de deux axes principaux. (*i*) L'étude des concepts et méthodes de la physique des processus irréversibles, orientée vers la problématique de l'efficacité de conversion énergétique, à travers les modélisations microscopique (processus markoviens) et macroscopique (flux linéaires couplés). La thermodynamique et ces deux cadres de descriptions sont utilisés pour présenter les deux principaux types de convertisseurs : les *machines thermiques de Carnot* et les *machines chimiques de Van't Hoff*. (*ii*) La description et l'analyse physique des principes et limitations des générateurs *photovoltaïques, thermoïoniques, thermoélectriques, électrochimiques et magnétohydrodynamiques*.

Les conseils de Michel Le Bellac et Jean-François Guillemoles m'ont permis de préciser certains points et j'ai tiré grand profit de leurs remarques qui ont contribuées à l'amélioration de cet ouvrage, je leur exprime ici ma reconnaissance, ainsi qu'à Sébastien Candel pour sa préface et Michèle Leduc pour ses encouragements à terminer cette monographie.

Cet ouvrage peut être adopté comme manuel de base, aux niveaux M1-M2-D, par les étudiants de nos facultés et les élèves de nos écoles ; ou comme monographie, par les chercheurs de nos instituts confrontés aux questions de l'efficacité et du rendement des systèmes de conversion d'énergie, questions de physique fondamentale dont la clarté est parfois obscurcie par les enjeux et débats économiques et sociétaux.

Jean-Marcel Rax
Orsay, Palaiseau, Novembre 2014

Table des matières

1 Conversion et dissipation	5
1.1 Conservation et conversion	5
1.1.1 Structure de la matière	5
1.1.2 Hiérarchie des énergies	10
1.1.3 Exemples éolien et hydraulique	13
1.1.4 Conversion directe	16
1.2 Collisions, fluctuations et transport	23
1.2.1 Flux moléculaires	24
1.2.2 Section efficace	26
1.2.3 Flux collisionnels	34
1.2.4 Équation de Fokker-Planck phénoménologique	40
1.2.5 Introduction au transport	43
2 Énergie et entropie	55
2.1 Conservation et évolution	55
2.1.1 Représentations énergétique et entropique	55
2.1.2 Principes de conservation et d'évolution	61
2.2 Facteurs de Boltzmann et Gibbs	69
2.2.1 Équilibres canoniques	70
2.2.2 Électrons et photons	76
2.2.3 Potentiels chimiques des gaz idéaux	80
3 Évolutions markoviennes	85
3.1 Processus markoviens	85
3.1.1 Échelles structurelles et dynamiques	85
3.1.2 Systèmes markoviens canoniques	88
3.2 Conversion d'énergie et transitions	93
3.2.1 Échange et production d'entropie	93
3.2.2 Machine markovienne ditherme	94
3.3 Équations cinétiques	97
3.3.1 Équation de Boltzmann	97
3.3.2 Équations de Fokker-Planck canoniques	99
3.3.3 Introduction à la réactivité	103

4 Flux dissipatifs	111
4.1 Flux et forces thermodynamiques	111
4.1.1 Flux d'extensités et gradients d'intensités	111
4.1.2 Échange et production d'entropie	115
4.1.3 Coefficients cinétiques linéaires	118
4.2 Conversion d'énergie et transport linéaire	124
4.2.1 Conversion et transport actif	124
4.2.2 Machine linéaire ditherme	127
5 Machines thermiques et chimiques	131
5.1 Machines de Carnot	132
5.1.1 Cycle de Carnot	132
5.1.2 Rendement de Carnot	133
5.2 Machines de Van't Hoff	137
5.2.1 Cycle de Van't Hoff	137
5.2.2 Rendement de Van't Hoff	138
5.3 Machines endoréversibles	140
5.3.1 Machines thermiques endoréversibles	142
5.3.2 Cycle exoréversible à régénération	145
5.3.3 Machines chimiques endoréversibles	148
5.4 Cycles chimique et thermique équivalents	149
6 Conversion magnétohydrodynamique	155
6.1 Conversion électrohydrodynamique	155
6.1.1 Modèle de Townsend des décharges	156
6.1.2 Générateurs électrohydrodynamiques	161
6.1.3 Efficacité de conversion EHD	163
6.2 Modèle d'Alfvén-Saha des plasmas	167
6.2.1 Hautes températures	167
6.2.2 Loi de Saha	170
6.2.3 Diffusion magnétique	172
6.3 Couplage magnétohydrodynamique	174
6.3.1 Dérive d'entraînement	174
6.3.2 Magnétohydrodynamique	178
6.3.3 Loi d'Ohm	179
6.4 Convertisseurs Hall et Faraday	182
6.4.1 Courants Hall et Faraday	182
6.4.2 Extraction MHD d'enthalpie	186
7 Conversion thermoïonique	191
7.1 Modèles de Lorentz-Sommerfeld des métaux	193
7.1.1 Surfaces des métaux	193
7.1.2 Potentiels de Galvani et Volta	198
7.2 Relation de Richardson-Dushman	205
7.2.1 Modèle d'équilibre	205
7.2.2 Modèle cinétique	207

7.2.3	Doubles couches	208
7.2.4	Caractéristiques thermoïoniques	212
7.3	Diodes de Langmuir et Schottky	218
7.3.1	Régime de Langmuir	218
7.3.2	Régime de Schottky	226
8	Conversion thermoélectrique	235
8.1	Modèle classique des semiconducteurs	236
8.1.1	Semiconducteurs intrinsèques	236
8.1.2	Semiconducteurs dopés	241
8.2	Effets thermoélectriques	244
8.2.1	Effets Peltier et Seebeck	244
8.2.2	Modèle cinétique	247
8.2.3	Effet Thomson	252
8.3	Machines thermoélectriques	254
8.3.1	Générateur Seebeck	255
8.3.2	Réfrigérateur Peltier	260
8.3.3	Matériaux thermoélectriques	262
9	Conversion photovoltaïque	267
9.1	Modèle de Planck du rayonnement thermique	269
9.1.1	Luminance du corps noir	269
9.1.2	Conservation de l'étendue optique	272
9.1.3	Entropie et concentration du rayonnement	275
9.2	Conversion photovoltaïque	279
9.2.1	Efficacité de Landsberg	279
9.2.2	Cellule à deux niveaux	281
9.2.3	Cellule à gap	284
9.3	Jonction P-N photovoltaïque	288
9.3.1	Jonction $P-N$ à l'équilibre	288
9.3.2	Jonction $P-N$ illuminée	292
9.3.3	Relation de Shockley	295
10	Conversion électrochimique	303
10.1	Modèle de Nernst de l'équilibre redox	305
10.1.1	Équilibre de Nernst	305
10.1.2	Interface métal-solution	309
10.1.3	Machines électrochimiques	312
10.2	Surtensions et polarisations	314
10.2.1	Surtension d'activation	316
10.2.2	Concentration et conduction	320
10.3	Piles à hydrogène	324
10.3.1	Oxydation de l'hydrogène	325
10.3.2	Surtensions, convection et diffusion	327
10.3.3	Conversion et stockage de l'énergie	333

Vj kū'r ci g'kpvgpvkqpcm{ 'ighv'dncpm

Chapitre 1

Conversion et dissipation

«À force de se renfermer dans l'application, on perdrat de vue les principes, et, quand on aurait entièrement oublié les principes, on suivrait mal les méthodes qui en dérivent ; on ne pourrait plus en inventer de nouvelles et l'on emploierait sans intelligence et sans art de savants procédés qu'on ne comprendrait plus.»

De la Démocratie en Amérique, A. de Tocqueville.

«Du même coup, tous les prétendus travaux d'essence supérieure, intellectuels, artistiques, etc. se sont transformés en articles de commerce et ont perdu leur caractère sacré d'antan.»

Annexe au manuscrit de 1847 sur le salariat, K. Marx.

Ce chapitre d'introduction est consacré à la mise en perspective d'un certain nombre de résultats et d'outils classiques de la physique dans le contexte de l'étude des systèmes de conversion d'énergie. Les ordres de grandeurs associés aux différentes échelles et structures de la matière ainsi qu'une introduction de la notion de section efficace de collision seront ainsi présentés. La physique des processus de transport dissipatif, responsables de l'irréversibilité des évolutions, est abordée et sera reprise, dans un cadre plus formel, au chapitre trois.

1.1 Conservation et conversion

1.1.1 Structure de la matière

Depuis plus d'un siècle, nous savons que la matière constituant notre environnement proche est formée d'un assemblage d'atomes. Ces atomes sont constitués d'un cortège électronique en interaction électromagnétique avec un noyau, ces noyaux se présentent sous la forme de protons et de neutrons rassemblés et stabilisés par les interactions fortes et soumis aux couplages électrofaibles. La dimension typique du nuage électronique est de l'ordre de l'Angström, la taille du nuage nucléaire de l'ordre du Fermi, $1 \text{ \AA} = 10^{-10}\text{m}$ et $1 \text{ F} = 10^{-15}\text{m}$.

Malgré cette taille, plus que modeste au regard des dimensions atomiques, l'essentiel de la masse au sein de l'atome est concentrée dans le noyau. Ces deux échelles de longueur, l'Angström et le Fermi, conduisent à l'identification des deux énergies caractéristiques de la physique atomique et de la physique nucléaire. Considérons la relation exprimant l'énergie d'interaction U entre deux charges q et q' séparées par une distance d : $U(d) = qq'/4\pi\epsilon_0 d$; pour deux charges élémentaires $q = q' = 1,6 \times 10^{-19} \text{ C}$, nous obtenons $U(\sim 1 \text{ \AA}) \sim 10 \text{ eV}$ et $U(\sim 1 \text{ F}) \sim 1 \text{ MeV}$ où l'eV est l'énergie d'un électron suivant une chute de potentiel électrique de un Volt.

Au-delà de notre environnement proche, ces structures basses énergies de la matière sont aussi présentes à l'échelle cosmique où les interactions électromagnétiques, faibles et fortes cèdent le pas, à grande échelle, à l'interaction gravitationnelle responsable de la diversité des structures stellaires et galactiques.

À l'échelle mésoscopique, sur des volumes de l'ordre de quelques milliers d'atomes, il est possible de construire des descriptions classiques telles que la mécanique et l'électrodynamique des milieux continus; à l'échelle cosmique, le même protocole d'étude statistique permet de considérer des moyennes dans le temps et l'espace où l'univers apparaît comme une structure dont les propriétés sont *relativement* homogènes et présente une densité volumique de masse de l'ordre de 10^{-26} kg/m^3 . Le nombre d'électrons et de noyaux ($\sim 10^{-1} \text{ m}^{-3}$) est dix ordres de grandeurs plus faible que le nombre de photons et de neutrino ($\sim 5 \times 10^8 \text{ m}^{-3}$) qui semblent donc être la principale composante entropique de notre univers. Le contenu énergétique accessible à l'observation est quant à lui concentré sur les particules massives. Énergie et entropie sont donc dispersées sur des populations différentes, indiquant ainsi, en l'état actuel de nos connaissances, un écart à l'équilibre thermodynamique.

Que ce soit à l'échelle microscopique, ou à l'échelle cosmique, l'existence d'une qualité universelle caractérisant la matière et les champs, insensibles aux évolutions et transformations, définissant ainsi l'identité du réel à travers un principe de permanence, fut une intuition récurrente tout au long du développement de la physique, de l'Antiquité à la première révolution industrielle.

Le concept d'énergie permet d'appréhender et de quantifier cette essence unificatrice du réel par-delà la multiplicité des apparences et la variété des évolutions.

Le principe de conservation de l'énergie mécanique, déjà présent dans l'œuvre de Galilée, mais non formulé comme tel, prit la forme que nous lui connaissons dans les travaux de Leibniz en 1695: le produit de la force par le chemin parcouru est égal à l'accroissement de la *vis viva*. Au-delà de la mécanique du point, Johann Bernoulli identifia la nécessité de considérer que lors de la disparition de la force vive la capacité de travail n'est pas perdue mais prend seulement une forme différente.

Le terme *énergie* fut ensuite introduit en lieu et place du concept de *vis viva* par Thomas Young en 1807 et celui de *travail* par Jean-Victor Poncelet en 1826. Le principe de conservation de l'énergie étendu aux formes incohérentes,

telles que la chaleur, fut pressenti par Benjamin Thomson puis formulé pour la première fois par Sadi Carnot ; mais, l'universalité du concept d'énergie ne fut pleinement développée que dans le mémoire de mai 1842 de Julius-Robert von Mayer. Dans un deuxième mémoire, il étend son analyse aux phénomènes électriques et biologiques, établissant ainsi définitivement le principe d'universalité et de conservation de l'énergie entrevu un demi-siècle plus tôt par Laplace et Lavoisier. À la même époque, en 1843, James-Prescott Joule approfondit l'étude des effets thermiques et chimiques des courants électriques et, dès 1845, publie ses célèbres mesures de l'équivalent mécanique de la chaleur.

L'ensemble des travaux sur la conservation de l'énergie trouve sa formulation la plus aboutie dans les œuvres de William Thomson (Lord Kelvin) et Hermann von Helmholtz ; ce dernier sut donner au principe de conservation sa signification universelle en introduisant les concepts d'*énergie potentielle* en mécanique et d'*énergie libre* en thermodynamique sous les formes que nous utilisons encore aujourd'hui.

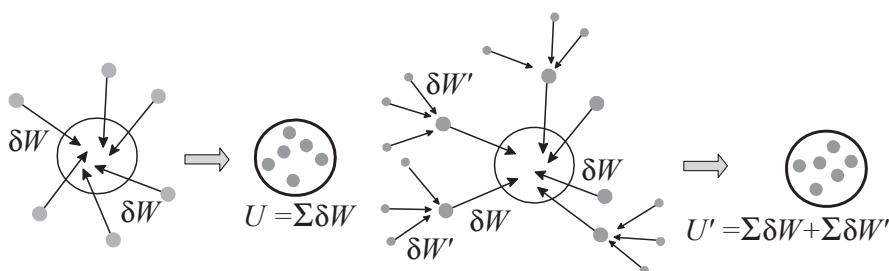


Fig. 1.1 Définition de l'énergie interne U comme le travail nécessaire à l'assemblage d'un système à partir de ses constituants.

Les concepts d'action de contact et d'action à distance offrent au physicien un outil d'analyse universel pour décrire la structure et la dynamique de la matière ; mais le concept d'énergie étend le domaine d'universalité bien au-delà de celui du concept de force. L'ensemble des structures et phénomènes dynamiques observables peuvent être quantifiés en termes d'énergie, et l'énergie, sous ses formes multiples, obéit à une loi universelle de conservation qui constitue l'un des fondements de la physique ; ainsi, comme corollaire de cette loi, nous ne pouvons pas envisager des processus de production d'énergie mais uniquement des processus de *conversion de l'énergie*.

À l'échelle macroscopique, ces processus de conversion sont systématiquement accompagnés par une production d'entropie, et le physicien doit s'attacher à découvrir, décrire, et analyser cette double dynamique à l'œuvre au sein de toutes les évolutions naturelles et de tous les dispositifs industriels et domestiques : *la conversion de l'énergie et la production d'entropie*.

Rappelons la définition de l'énergie interne d'un système : *l'énergie interne d'un objet, U , mesure le travail $\sum \delta W$ qui a été nécessaire à l'assemblage de cet objet à partir de ses constituants élémentaires (molécules, atomes, électrons)*.

rions et noyaux...) supposés dispersés à l'infini, donc sans interactions mutuelles. Une telle définition ne permet pas de construire une échelle absolue d'énergie, car la notion de composants élémentaires relève d'un choix d'échelle arbitraire. Ainsi, l'énergie associée au travail d'assemblage des composants élémentaires à partir de composants plus élémentaires (figure 1.1), $U' = \sum \delta W + \sum \delta W'$, peut être aussi considérée et l'énergie interne est ainsi définie à une constante additive près. Le zéro d'énergie étant donc défini arbitrairement, la convention de signe consiste à comptabiliser positivement l'énergie lorsque le travail fourni par l'opérateur effectuant l'assemblage est moteur (positif).

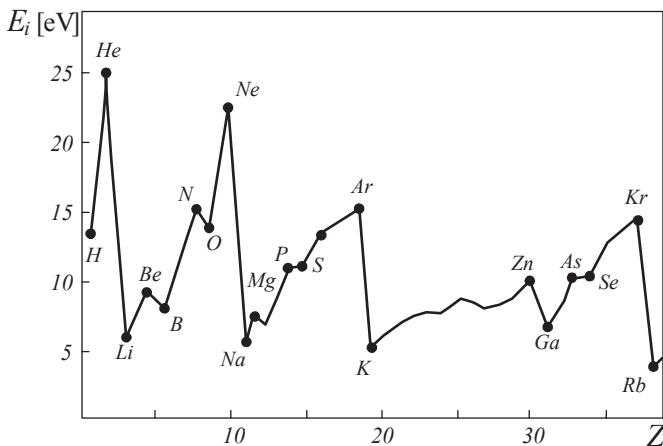


Fig. 1.2. Énergies d'ionisation E_i des éléments légers en fonction du numéro atomique Z .

Une condition supplémentaire, implicite et rarement exprimée, doit être formulée quant au travail d'assemblage U d'un système thermodynamique, c'est celle de l'écrantage ultime des interactions à longue portée. Cette condition est naturellement remplie pour les interactions nucléaires. Mais pour les interactions électromagnétiques, elle suppose que l'opérateur veille à assurer la neutralité finale du système ; en effet, pour un système relevant de la thermodynamique, l'énergie interne est une quantité extensive : *l'énergie interne de deux objets mis en contact est la somme des énergies internes de chaque objet, condition qui est satisfaite si les interactions à longue portée sont écrantées.*

L'énergie interne ainsi définie et discutée, un choix d'unités appropriées est nécessaire, le comportement de la matière au regard de sa structure électronique et de sa structure nucléaire fournit deux échelles naturelles, l'échelle atomique (l'eV) et l'échelle nucléaire (le MeV). Ces deux échelles structurales sont illustrées sur les figures 1.2 et 1.3 où les énergies d'ionisation et de liaisons nucléaires sont comparées en fonction de Z , le numéro atomique, et A , le nombre de masse. Les physiciens ont donc adopté une unité de mesure de l'énergie plus adaptée aux ordres de grandeurs rencontrés dans l'étude de la structure et de la dynamique de la matière, l'électron-volt : $1 \text{ eV} \equiv 1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$.

Considérons le processus d'ionisation des éléments sous formes atomiques. Le diagramme de la figure 1.2 représente l'énergie de première ionisation pour les éléments légers de petit Z . L'ordre de grandeur de ces énergies est de quelques dizaines d'électron-volts et présente des maximums successifs pour les gaz rares et des minimums successifs pour les métaux alcalins, conformément aux règles de remplissage des orbitales atomiques.

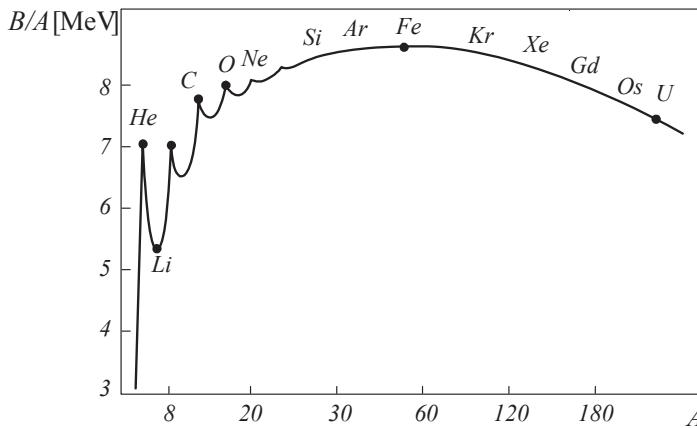


Fig. 1.3 Énergies de liaisons par nucléon B/A en fonction de A , le nombre de masse.

Si nous considérons à présent la structure nucléaire, alors, l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu dans l'assemblage de cette structure n'est plus la dizaine d'eV mais le MeV.

Tout ensemble de $A (= Z + N)$ nucléons en interaction nucléaire ne constitue pas nécessairement un noyau stable, seuls 282 noyaux stables ont été recensés à la surface de la Terre. Les éléments légers résultent de la combustion lente au cœur des étoiles et les éléments lourds proviennent d'événements plus énergétiques tels que les explosions de supernovae. Les éléments légers sont stables pour $N \sim Z$ et les éléments plus lourds pour $N \sim 1,5 \times Z$. Soit $M(A, Z)$ la masse d'un noyau possédant A nucléons dont Z protons (et N neutrons), notons m_p la masse du proton et m_n celle du neutron ; l'expérience révèle que pour l'ensemble des noyaux présents dans notre environnement : $M(A, Z) < Zm_p + Nm_n$. Ce défaut de masse est à l'origine de la stabilité des noyaux usuels. En effet, définissons l'énergie de liaison d'un noyau $B(A, Z) \equiv Zm_p c^2 + Nm_n c^2 - Mc^2$; B mesure l'énergie libérée lors de la formation d'un noyau à partir de A nucléons indépendants. Lorsqu'elle est positive, la configuration nucléaire ainsi obtenue est donc plus stable que l'ensemble des A nucléons dispersés, ce critère est une condition nécessaire, mais non suffisante, de stabilité qui doit être révisée pour prendre en compte la métastabilité associée aux décroissances radioactives.

Pour les noyaux naturels, l'énergie de liaison est une fonction croissante du nombre de nucléons, plus précisément, l'énergie de liaison par nucléon : $B(A, Z)/A$ est en première approximation indépendante de A et est de l'ordre

de 8 MeV pour $A > 12$. Malgré sa simplicité, ce comportement est surprenant, car un modèle d'interactions binaires entre nucléons devrait faire apparaître une proportionnalité au nombre de paires de nucléons : $A(A - 1)/2 \rightarrow B \sim A^2$; les forces nucléaires présentent donc un phénomène dit de saturation. 8 MeV par nucléon n'est qu'une valeur moyenne correcte pour les noyaux moyens et lourds ; B/A , qui vaut zéro pour l'hydrogène, croît en fonction de A à partir du deutérium jusqu'à un maximum de l'ordre de 8,7 MeV pour $A = 56$, puis décroît lentement pour $A > 56$. La courbe $B(A)/A$, parfois appelée courbe de Dempster ou courbe d'Aston (figure 1.3), présente des oscillations importantes pour $A < 15$ et une croissance très rapide pour $1 < A \leq 4$. L'énergie de liaison nucléaire, pour les noyaux usuels, est bien représentée par une formule semi-empirique, attribuée à Bethe et Weizsäcker,

$$\frac{B}{A} [\text{MeV}] \approx 15 - 18 \times A^{-\frac{1}{3}} - 0,7 \times \frac{Z(Z - 1)}{A^{\frac{4}{3}}} - 23 \times \frac{(A - 2Z)^2}{A^2}, \quad (1.1)$$

décrivant un modèle construit à partir de l'analyse de différentes contributions. Les forces nucléaires étant à courte portée, deux termes, de volume (~ 15 MeV) et de surface ($\sim -18A^{-\frac{1}{3}}$ MeV), prennent en compte la cohésion et les tensions associées à la stabilité d'une sphère de matière nucléaire; le terme de répulsion coulombienne est aussi calculé dans le cadre d'un modèle sphérique de goutte liquide chargée ($\sim -Z^2/A^{\frac{4}{3}}$) et des corrections quantiques complètent ces trois contributions majeures. Les quatre termes de la formule (1.1) représentent donc respectivement : l'*énergie de volume*, l'*énergie de surface*, l'*énergie d'interaction coulombienne* et l'*énergie d'asymétrie*. Nous avons négligé deux termes complémentaires mineurs : l'*énergie d'appariement* et l'*énergie de couche*. L'énergie d'asymétrie tend à favoriser les configurations équilibrées en neutrons et protons et l'énergie d'appariement, comme son nom l'indique, les configurations où les fermions peuvent s'apparier.

1.1.2 Hiérarchie des énergies

Un échantillon macroscopique de matière possède un très grand nombre de degrés de liberté susceptibles de participer aux échanges d'énergie et à la production d'entropie. L'ordre de grandeur de ce nombre de degrés de liberté, restreint aux excitations basses énergies, pour un volume de matière de quelques litres, est donné par le nombre d'Avogadro. Le nombre d'Avogadro,

$$\text{Nombre d'Avogadro : } N_A \equiv 6,022136 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, \quad (1.2)$$

mesure le nombre d'atomes ou de molécules contenus dans une mole d'une espèce chimique donnée ; si cette espèce est sous forme gazeuse à pression atmosphérique et à température ordinaire, elle occupe un volume de 22.4 litres. Le *nombre de Loschmidt* $N_L \approx 2,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ mesure le nombre d'atomes ou de molécules dans les mêmes conditions contenus dans un volume de 1 cm³.

Au-delà des structures électroniques et nucléaires de la matière, qui fixent les échelles d'énergie (eV et MeV) à travers les liaisons des constituants, deux

constantes fondamentales s'expriment partiellement en joules :

$$\begin{aligned} \text{Constante d'entropie de Boltzmann} &: k_B \equiv 1,380658 \times 10^{-23} \text{ J/K}, \\ \text{Constante d'action de Planck} &: h \equiv 6,626075 \times 10^{-34} \text{ J·s}. \end{aligned}$$

La constante de Boltzmann, k_B , possède la dimension d'une entropie [J/K], et la constante de Planck, h , possède la dimension d'une action [J·s], l'électron-volt peut donc être converti en un temps ou en une température. Enfin, la vitesse de la lumière :

$$\text{Vitesse de la lumière : } c \equiv 2,997924 \times 10^8 \text{ m/s},$$

permet de convertir le temps associé à l'électron-volt en une longueur. Les physiciens préfèrent parfois exprimer une énergie à travers une température, la conversion s'effectue via la constante de Boltzmann ; l'équivalent en température de l'électron-volt est donné par : $1 \text{ eV [K]} = 1,6 \times 10^{-19} / k_B$. Les opticiens

quantifient les énergies en termes de longueur d'onde, la conversion s'établit à l'aide de la constante de Planck et de la vitesse de la lumière, le résultat est alors donné par l'équivalence : $1 \text{ eV } [-1] = 1,6 \times 10^{-19} / hc$. Les thermochimistes raisonnent sur l'énergie associée à une mole de matière, N_A particules, et utilisent plus volontiers les calories ; l'équivalent en calories/mole de l'électron-volt est alors donné par : $1 \text{ eV [kcal/mol]} = N_A \times 1,6 \times 10^{-19} / 4,18$. La table de conversion de l'électron-volt s'établit donc ainsi :

$$\boxed{\boxed{1 \text{ eV} = 1,6 \times 10^{-19} \text{ J} = 23 \text{ kcal/mol} = 12\,398 \text{ Å} = 11\,604 \text{ K}}}. \quad (1.3)$$

La source de l'inefficacité des systèmes de conversion de l'énergie est à rechercher dans la tendance naturelle que présente l'énergie à se disperser parmi la multitude des degrés de liberté accessibles au niveau microscopique (second principe de la thermodynamique). Il est donc nécessaire d'étudier en détail le processus de construction de la thermodynamique qui conduit à l'oubli, contrôlé, de ces degrés de liberté ; oubli qui n'est pas total, puisque l'entropie, à l'échelle macroscopique, décrit de façon globale la perte d'information sur le système, c'est-à-dire la désorganisation subjective du système associée à la dispersion de l'énergie parmi tous les degrés de liberté microscopiques accessibles. Cette monographie, dédiée aux principes physiques des systèmes de conversion d'énergie, est articulée autour de deux axes principaux : (i) l'étude générale des méthodes et résultats de la physique des systèmes de conversion, vus sous l'angle du physicien à travers (a) une présentation de la théorie du transport et des systèmes markoviens, dans le contexte de la thermodynamique des processus irréversibles et (b) une étude physique des différentes classes de machines thermiques et chimiques ; ensuite, (ii) la présentation des principes de fonctionnement des systèmes de conversion directe conduisant à l'analyse des principes spécifiques et limitations physiques des

- flux de chaleur, 26, 244
 flux dissipatifs, 111
 flux moléculaire, 25, 38
 Fokker-Planck, 43, 99, 101, 102, 221, 247
 fonction de partition, 72
 force thermodynamique, 114, 117
 Fourier, 39, 111, 119
 fréquence cyclotron, 175
 fréquence de collision, 34, 35, 44
 friction, 101, 144, 178
- gap, 237
 Gibbs-Duhem, 60
 glissement ionique, 164, 181
 gradient géothermique, 21
 grand canonique, 74
- hydrodynamique, 87
- identité d'Euler, 59
 intensif, 58, 60
 intensive, 21, 112
 invariant de Liouville, 76, 273
 ionisation, 9
 ionisation d'imputés, 241
 ionisation de contact, 227
 ionisation par impact, 157
 ionisation thermique, 168, 170
 isodiabatique, 141, 146
- Knudsen, 250
 Kolmogorov, 43
 Kramers, 103, 106, 331
 Kubo, 121
- liaison, 9, 12
 libre parcours, 34, 35, 43, 44, 158
 limite de Betz, 13
 limite de Tafel, 320
 loi de Poisson, 35, 45
 longueur de Debye, 198, 310, 321
 luminance, 271
- mécaniquement ouvert, 64
 métaux réfractaires, 208, 252
- machine de Carnot, 13, 94, 132, 278
 machine de Van't Hoff, 13, 137, 280
 machine frigorifique, 134
 magnétohydrodynamique, 12, 16, 124, 155
 markovien, 89, 93, 97, 111, 281
 master equation, 89, 91, 96, 98
 matrice de transition, 90
 microcanonique, 71, 74, 89, 93, 101
 microréversibilité, 120
 mobilité, 47, 290, 291
- Nernst-Planck, 102, 104
 nombre de Lorentz, 262
- Ohm, 111, 119
 Onsager, 121, 123
 osmotique, 47, 125
 oxydation, 305
- paramètre de charge, 177
 Paschen, 161
 photovoltaïque, 12, 16, 125, 267
 pile alcaline, 313, 328
 pile saline, 313
 plaque bipolaire, 321
 pompe à chaleur, 134
 potentiel électrochimique, 201, 283
 potentiel chimique, 19, 73, 77, 81, 153, 205, 245, 304
 potentiel chimique interne, 198
 potentiel de Galvani, 200
 potentiel de sortie, 201
 potentiel de surface, 196, 200
 potentiel de Volta, 200, 311
 potentiel zéta, 311
 prècinétique, 87
 premier principe, 62–64
 pression de radiation, 274
- réduction, 305
 radio-isotope, 17
 radioactivité, 21
 recombinaison en surface, 294
 relation d'Einstein, 101
 relation de Clausius, 272

- relation de Jarzynski, 76
relation de Saha-Langmuir, 228
rendement de Carnot, 97, 128, 133,
 140, 142, 150, 258, 279
rendement de Landsberg, 280
rendement de Van't Hoff, 138, 148,
 150, 326, 330
Reynolds, 173
- Saha, 172, 228
second principe, 62–64
section efficace, 26, 32, 33, 36, 98
Stirling, 81, 147
stochastique, 89
surtension, 148, 314
système fermé, 62
système isolé, 62
système ouvert, 62
- temps de Maxwell, 195
tension de diffusion, 291
théorème H, 91, 94
thermoïonique, 12, 16, 124, 191
thermoélectrique, 12, 16, 124, 235
Townsend, 156, 159
transition directe, 294
transition indirecte, 294
transport, 43
transport actif, 126, 127
transport passif, 125
travail d'extraction, 199, 242
- viscosité, 37, 111
vitesse relative, 30
- zone de déplétion, 290, 291