

# L'ÉNERGIE

Pascal Boulet

Laboratoire MADIREL, Centre de Saint Jérôme

Pascal.Boulet@up.univ-mrs.fr, 04 91 63 71 17

22 septembre 2005



## Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>3</b>
1.1	Définition . . . . .	3
1.2	Les formes d'énergie . . . . .	3
1.3	Et les forces?Une forme d'énergie? . . . . .	4
1.4	La notion de puissance . . . . .	4
1.5	En résumé . . . . .	5

<b>2</b>	<b>Concepts liés à l'énergie</b>	<b>5</b>
2.1	Énergie cinétique, potentielle et mécanique et travail . . . . .	5
2.2	La chaleur . . . . .	7
<b>3</b>	<b>De la dynamique à la thermodynamique</b>	<b>7</b>
3.1	Echange d'énergie par le travail . . . . .	7
3.2	Systèmes isolé, fermé et ouvert . . . . .	8
3.3	Description d'un système en thermodynamique . . . . .	9
<b>4</b>	<b>Premier principe de la thermodynamique</b>	<b>11</b>
4.1	Introduction . . . . .	11
4.2	Enoncé du premier principe . . . . .	12
4.3	Fonctions d'état . . . . .	12
4.4	Principe d'équivalence . . . . .	13
4.5	Bilans énergétiques – Cas des gaz parfaits . . . . .	15
<b>5</b>	<b>Les machines thermiques</b>	<b>17</b>
5.1	Introduction et énoncés historiques du 2 <sup>nd</sup> principe . . . . .	17
5.2	Les types de machines thermiques . . . . .	18
5.3	Le cycle idéal : cycle de Carnot . . . . .	19
5.4	Exemples de cycles moteurs . . . . .	22
5.4.1	Moteur à explosion : cycle de Beau de Rochas ou cycle de Otto . . . . .	22
5.4.2	Moteur à allumage par compression : cycle Diesel . . . . .	23
5.4.3	Moteur à réaction : cycle de Joule ou Brayton . . . . .	24
5.4.4	Centrales thermiques classique et nucléaire : cycle de Rankine . . . . .	25

# 1 Introduction

## 1.1 Définition

La définition actuelle que nous donnons à l'énergie est la suivante:  
«L'énergie est une grandeur caractérisant un système et exprimant sa capacité à modifier l'état d'autres systèmes avec lesquels il entre en interaction.»

L'éthymologie du mot «énergie» vient du grec «*ergos*» signifiant «travail». Nous allons donc également retrouver souvent la notion de travail.

L'énergie est un concept créé par les scientifiques pour quantifier les interactions entre des phénomènes en apparence très différents. Ces interactions conduisent à des échanges d'énergie qui s'accompagnent très souvent d'une transformation d'une forme d'énergie en une autre. La description de ces échanges et transformations est régie par les lois de la thermodynamique. Par ailleurs, une partie de la thermodynamique précise les notions de chaleur et de travail.

## 1.2 Les formes d'énergie

Bien que quelque peu abstrait, le concept d'énergie est un pilier de la science moderne. Elle est présente dans toutes les descriptions physiques et chimiques de la nature, même dans le vide<sup>1</sup>, et se présente sous différentes formes :

- ↪ cinétique ;
- ↪ potentielle ;
- ↪ mécanique ;
- ↪ chimique ;
- ↪ électrique ;
- ↪ thermique ;
- ↪ nucléaire etc...

L'énergie peut se trouver sous des formes parfois inattendues :

- ↪ La lumière (onde électromagnétique) transporte de l'énergie dont la quantité est proportionnelle à sa fréquence. C'est la formule de Planck :  $E=h\nu$  ;
- ↪ La masse est susceptible de se transformer en énergie lumineuse selon la fameuse relation d'Einstein :  $E=\Delta mc^2$ , et ainsi se transformer en énergie. Elle est équivalente à l'énergie nucléaire.

---

1. Ce sont les fluctuations de l'énergie du vide qui a donné naissance aux particules élémentaires qui constituent l'univers

Démonstration: d'après Louis de Broglie, toute particule matérielle de masse  $m$  est caractérisée par une onde associée de fréquence  $\nu$ . La quantité de mouvement de la particule est  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$ , où  $\mathbf{v}$  est la vitesse de la particule. Si Louis de Broglie a raison, on doit pouvoir trouver une relation entre  $p$  et  $\nu$  ce qui prouverait que la masse peut se transformer en onde lumineuse. Donc :  $\mathbf{p} = m\mathbf{v} \Leftrightarrow \Delta\mathbf{p} = \Delta m\mathbf{v}$ . On remplace dans l'équation d'Einstein:  $E = \Delta mc^2 \Leftrightarrow E = \Delta p / \nu c^2$ . Or la variation de masse est transformée en une onde électromagnétique (=photons) de masse nulle qui se déplace donc à la vitesse de la lumière  $c$ . donc  $E = \Delta p / \nu c^2 \Leftrightarrow E = \Delta pc = h\nu$ , d'où  $p = h\nu / c$  (CQFD). Inversement, cette relation indique que bien que la masse d'un photon est nulle, on peut lui associer une quantité de mouvement correspondant à cette même relation.

Ce qui vient d'être démontré est un exemple particulier de transformation de l'énergie sous une autre forme.

Mais ces «différentes» formes d'énergie sont des notions relatives, au sens de la relativité d'Einstein : en effet, une énergie peut apparaître sous une forme ou sous une autre selon que l'observateur se situe dans un référentiel immobile ou accéléré.

### 1.3 Et les forces? Une forme d'énergie?

ET BIEN NON!

Mais il y a un lien, bien-sûr! Les forces sont à l'origine de «l'apparition» de l'énergie. Pour illustrer ce propos, prenons un exemple classique. Un corps soumis à l'attraction de la Terre subit la force de pesanteur c'est-à-dire le poids de ce corps. Le poids est donc une force! Si on note  $\mathbf{P}$  le poids, qui est un vecteur et dont l'unité est le Newton (N), on sait que  $\mathbf{P}$  est lié à la masse (qui est un nombre, ou encore scalaire, dont l'unité est le kg) par la relation :  $\mathbf{P} = m\mathbf{g}$ , où  $\mathbf{g}$  est également un vecteur.  $\mathbf{g}$  est le vecteur accélération de pesanteur de la Terre et son unité est le  $m\ s^{-2}$ . On voit que le Newton N est équivalent à des  $kg\ m\ s^{-2}$ . Ce poids peut se traduire en terme énergétique: c'est l'énergie potentielle. L'énergie potentielle correspond à:  $E_p = P \times H$ , où  $H$  est la hauteur (en mètre), mesurée à partir du sol, à laquelle se trouve le corps de masse  $m$ , et  $P$  est la norme (ou longueur) du vecteur poids  $\mathbf{P}$ . L'unité de l'énergie est équivalente à des  $kg\ m^2\ s^{-2}$ . Nous verrons que les unités d'énergie varient selon les domaines d'applications. Par conséquent, ÉNERGIE ET FORCE SONT DEUX CHOSES DISTINCTES.

### 1.4 La notion de puissance

La puissance n'est pas non plus une énergie bien qu'elle y soit liée. La puissance, telle que nous la définissons actuellement, correspond à une énergie dépensée pendant un intervalle de temps, ce qui s'exprime mathématiquement par :

$$\mathcal{P} = \frac{dE}{dt}$$

Son unité dans le système international (le watt, W) est équivalent à des  $kg\ m^2\ s^{-3}$ .

## 1.5 En résumé

En résumé cette introduction énonce des notions en apparence évidentes, voire même élémentaires, mais qui sont fondamentales du point de vue scientifique. Ce cours tentera les définir. Ces notions sont :

- ↪ Energie (évidemment...);
- ↪ Travail (est-ce la même chose que l'énergie?);
- ↪ Chaleur (même question);
- ↪ Transformation de l'énergie;
- ↪ Transfert d'énergie.

## 2 Concepts liés à l'énergie

Le concept d'énergie a été initialement élaboré en mécanique dans le cadre de la mécanique newtonienne. Cette théorie est à l'origine de plusieurs notions importantes telles que l'énergie cinétique liée au mouvement du système, l'énergie potentielle liée à la position du système ou le travail.<sup>2</sup>

Parallèlement, dans le cadre du développement des machines thermiques, à été développé le concept de chaleur.

### 2.1 Énergie cinétique, potentielle et mécanique et travail

C'est Isaac Newton (1642-1727) qui, de 1665 à 1687, établit les fondements du calcul du mouvement des corps. Mais la quantité fondamentale qui apparaît dans ses équations n'est pas l'énergie mais la force :  $\Sigma \mathbf{F} = m\mathbf{a}$ . La conservation au cours du temps de la quantité de mouvement  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  fut reconnue très tôt par Christiaan Huyguens (1629-1695) mais il faudra attendre plus d'un siècle avant de montrer que les équations du mouvement conservaient une autre quantité : l'énergie.

La difficulté résidait principalement dans le vocabulaire inadéquat et souvent vague employé à l'époque. On parlait de «force vive» ou de puissance pour désigner l'énergie et on confondait parfois énergie et force.

Un premier pas vers la définition de l'énergie a été accompli par Lagrange (1736-1813) qui démontra «le théorème des forces vives» :  $W = 1/2mv^2$ , où  $W$  est le travail reçu par un système et  $mv^2$  sont les forces vives. Mais le terme de travail dans son acception scientifique ne fut proposé par Coulomb qu'en 1821. Notons que ce théorème est très similaire au théorème de l'énergie cinétique.

---

<sup>2</sup>. La partie historique de cette section s'inspire du cours sur l'énergie donnée par Roger Balian de l'Académie des Sciences lors de l'école d'été de physique sur l'énergie qui s'est tenue à Caen le 27 août 2001.

L'introduction du terme «énergie» date de 1807 et est due à Thomas Young (1773-1829). Mais ce mot avait un sens assez vague. En 1847 Hermann von Helmholtz (1821-1892) découvrit la généralité de la conservation de l'énergie. En 1850, William Thomson propose d'utiliser le terme d'énergie au lieu de force et ce n'est qu'en 1853 que William Rankine, ingénieur et physicien écossais (1820-1872), démontre en termes modernes la conservation de l'énergie mécanique. Notons que le mot «énergie» n'apparaît pas avant 1875 dans la littérature scientifique française.

Nous ne démontrerons ici que le théorème de l'énergie cinétique. En repartant de l'équation du mouvement de Newton on a :

$$\Sigma f = F = ma = m \frac{dv}{dt}$$

Puis on multiplie de part et d'autre par une petite variation de longueur  $dx$  :

$$Fdx = m \frac{dv}{dt} dx = m dx \frac{dv}{dt} = mvdv \quad \text{car} \quad dx = vdt$$

On intègre ensuite l'équation et on obtient :

$$\int_{x_0}^{x_1} Fdx = W_F = \int_{v_0}^{v_1} mvdv = \frac{1}{2} [v^2]_{v_0}^{v_1} = \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_0^2) = \Delta E_c$$

$W_F$  est le travail fourni par la force  $F$  le long du déplacement  $dx=x_1-x_0$ . Ce travail est égal à la variation d'énergie cinétique. Notons que ce théorème n'est valable que pour les systèmes non dissipatifs, c'est-à-dire qui ne perdent pas d'énergie (par frottement par exemple).

D'après ce théorème il apparaît donc que le travail est équivalent à une énergie. D'ailleurs les unités semblent le prouver ( $W$  [ $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ ])! En fait il est plus correct de dire que le travail correspond à un transfert de l'énergie au sens où le travail ne permet pas de stocker l'énergie mais de le transférer d'une forme à une autre. Autrement dit, le travail permet de mesurer la quantité d'énergie qui est transférée au cours d'un processus. En effet, contrairement au travail qui ne peut être stocker, on peut emmagasiner de l'énergie cinétique (cas d'une voiture roulant à une vitesse constante) ou de l'énergie potentielle (cas d'un spationaute). Lorsque le spationaute redescend il convertit son énergie potentielle en énergie cinétique. Ce transfert correspond au bilan du travail des forces.

On peut démontrer en mécanique que la somme des énergies cinétique et potentielle se conserve et est égale à l'énergie mécanique:  $E_m = E_c + E_p$ . De plus, on peut montrer<sup>3</sup> que la variation de l'énergie mécanique est égale à la somme des travaux des forces extérieures et intérieures qui ne sont pas d'origine potentielle. Il s'agit du théorème de l'énergie mécanique. Dans le cas contraire, l'énergie mécanique ne se conserve plus et il est souhaitable de trouver une définition plus générale de l'énergie.

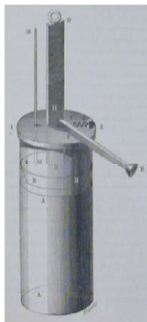
---

3. Voir «Introduction à la thermodynamique» par J.-P. Pérez et P. Laffont (Masson) pour la démonstration.

## 2.2 La chaleur

Jusqu'en 1840 il n'existe aucun lien entre le point de vue mécanistique de l'énergie et le point de vue du chimiste c'est-à-dire la chaleur. L'étude des phénomènes calorifiques commence avec les premières mesures de calorimétrie dues à Pierre Simon de Laplace (1749-1820) et à Antoine Laurent de Lavoisier (1743-1794) qui déterminèrent en 1782-84 une série de chaleurs spécifiques et de chaleurs de réaction.

Historiquement, on a longtemps considéré la chaleur comme un fluide qui passe d'un corps à un autre. La nécessité de comprendre la notion de chaleur est apparue bien après que l'utilisation industrielle des machines à vapeur n'existent. En effet, dès la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle Denis Papin (1647-1714) imagine l'ancêtre des machines à vapeur : le piston à vapeur. L'objectif est d'inventer des machines capables de transformer la chaleur en travail utile pour l'industrie naissante.



Un pas décisif est franchi avec Nicolas Léonard Sadi Carnot (1796-1832) lorsqu'il développe ses «réflexions sur la puissance motrice du feu et des machines propres à développer cette puissance» en 1824. De ces réflexions, Carnot postule que la chaleur se conserve et énonce déjà ce qui sera le second principe de la thermodynamique : un moteur thermique ne peut fournir du travail que s'il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue à la source froide. Mais le postulat de la conservation de la chaleur sera démenti par l'expérience de Joule durant ses travaux de 1843 à 1847 (voir ci-après). On voit dès à présent que ces notions de thermodynamiques (travail, chaleur, énergie) sont définies de manière très empirique, par simple observation des phénomènes.

Aujourd'hui, un flux de chaleur est équivalent à un flux d'énergie. En d'autres termes, chaleur et travail sont deux entités décrivant la même chose, à savoir, le transfert d'énergie. Son unité est donc la même que celle du travail ( $\text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ ) et s'exprime en joule (J).

## 3 De la dynamique à la thermodynamique

Avant de décrire les principes de la thermodynamique et ses champs d'application il est nécessaire de définir avec plus de précision, et de manière quantitative, le travail et de définir d'autres grandeurs telle que la température et les variables d'état.

### 3.1 Echange d'énergie par le travail

Le travail que reçoit un système est une grandeur algébrique et provient des forces qui s'exercent sur ses parois. Si le système reçoit du travail, celui-ci est compté positivement. Dans

le cas contraire il est compté négativement. Une partie importante de la thermodynamique s'intéresse aux échanges de travail avec les fluides et particulièrement les gaz. Considérons un gaz enfermé dans un récipient dont le volume  $V$  peut varier grâce au déplacement d'un piston de surface plane  $S$ .



En négligeant le poids du piston et les forces de frottement sur les parois, le travail exercé par le piston s'exprime :

$$\delta W = F dx = \frac{F}{S} S dx = -p_{\text{ex}} dV$$

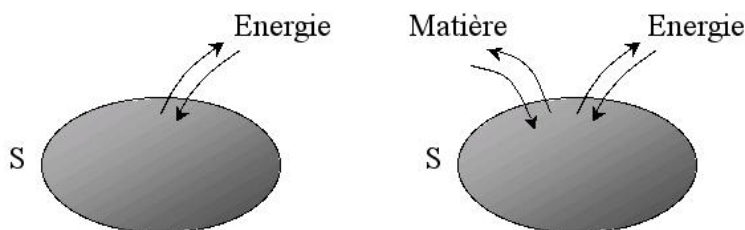
On voit qu'il est nécessaire de connaître la relation entre  $p$  et  $V$  pour calculer le travail.

Cas particulier : dans cas le où le piston se déplace infiniment lentement, au sens mathématique, à chaque déplacement la pression interne du gaz égale la pression externe. Dans ce cas on a :  $\delta W = -pdV$ . Si le gaz se détend,  $dV > 0$  et le travail est négatif : le système fournit du travail à l'extérieur. S'il est comprimé,  $dV < 0$  et le travail est positif : le système reçoit du travail de l'extérieur.

Nous voyons que le système constitué par le piston est en contact avec un milieu extérieur et qu'il peut donc échanger de l'énergie, de la chaleur ou même de la matière avec ce milieu extérieur. En doit donc définir précisément à quel type de système on a affaire.

### 3.2 Systèmes isolé, fermé et ouvert

En thermodynamique, la classification des systèmes se fait en fonction des types d'échanges : l'énergie et la matière.



Si le système  $S$  n'échange rien (ni énergie, ni matière) on dit que le système est isolé. Ce type de système n'existe pas dans la réalité mais il est souvent utilisé comme modèle pour décrire des phénomènes simples.



S'il n'échange que de l'énergie, il est dit fermé. C'est très souvent le cas des systèmes étudiés en physique, sauf à quelques exceptions près.

S'il peut échanger à la fois de la matière et de l'énergie, il est dit ouvert. C'est toujours le cas pour les systèmes chimiques et biologiques, mais ils sont également extrêmement difficiles à étudier. Ainsi, en chimie, particulièrement lorsqu'on étudie des réactions, on se place, en général, dans des situations où on considère les systèmes comme étant fermés. Ces situations sont quasiment impossibles à rencontrer en biologie. Une fusée est un exemple de système ouvert en physique.

### 3.3 Description d'un système en thermodynamique

En thermodynamique nous décrivons des systèmes qui contiennent un nombre extrêmement grand de particules, de l'ordre du nombre d'Avogadro ( $N_A=6.022 \times 10^{23}$ ).

Or, l'expérience montre que l'on peut restreindre la description de tous systèmes à quelques variables caractéristiques du système. Ces variables sont appelées variables d'état. Ces variables d'état nous permettent de décrire le comportement macroscopique du système.

Par exemple, dans le cas du gaz dans le piston, la pression et le volume sont des variables d'état qui caractérisent l'état mécanique du gaz.

Les relations qui lient les variables d'état entre elles sont des équations d'état. La plus connue est la loi des gaz parfaits :  $pV=nRT$ , mais il en existe beaucoup d'autres. Par exemple, l'équation de van der Waals pour les gaz réels est une équation d'état :

$$\left(p + \frac{na}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

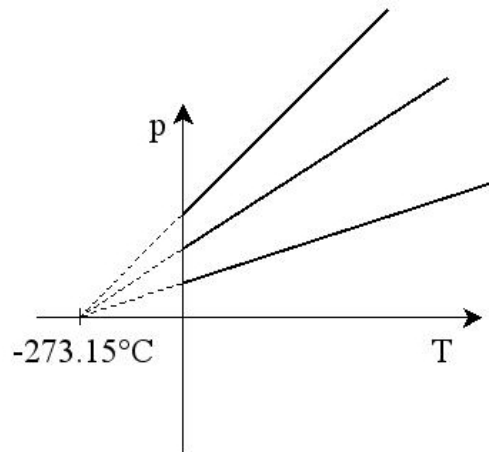
Une autre variable d'état importante est la température. Historiquement, l'élaboration du concept de température a été longue et difficile. On peut définir la notion de température  $T$  d'un système comme étant le degré d'agitation des particules microscopiques qui le constituent.

Il existe plusieurs échelles de température, dont les plus usitées sont les échelles Celsius (du physicien suédois A. Celsius) et Fahrenheit (de l'allemand G. Fahrenheit), mais l'échelle absolue est celle de Kelvin et l'unité légale est le kelvin  $K$ .

L'échelle Celsius est définie par :  $\theta_C = T - 273.15$ ; et celle de Fahrenheit est définie par :  $\theta_F = \frac{9}{5}\theta_C + 32 = \frac{9}{5}T - 459.67$ .

On peut se faire une idée de ce qu'est la température absolue d'après les travaux de J. Charles. En étudiant les gaz parfaits, J. Charles établit que «à volume constant, la pression d'une quantité déterminée de gaz parfait est proportionnelle à la température». Ce qui se traduit par le graphe

suivant :



Charles a donc constaté que lorsque la pression du gaz diminue, et tend vers zéro (limite mathématique), les droites correspondant à tous les gaz coupent toutes l'axe des températures à la valeur  $\theta_C = -273.15^\circ\text{C}$ . On peut montrer que :

$$T = 273.15 \lim_{p \rightarrow 0} \frac{p}{p_0}$$

avec  $p_0$  une pression de référence (1 atm, par exemple).

Il apparaît donc que la température 0 K est inaccessible dans la réalité.

Enfin, en plus des variables d'état qui caractérisent un système thermodynamique, on définit des états particuliers, à savoir, l'état stationnaire et l'état d'équilibre thermodynamique.

Un système est dans un état stationnaire si les paramètres macroscopiques qui définissent son état ( $p$ ,  $V$ ,  $T$ , nombre de particules, etc...) ne varient pas au cours du temps. Un exemple d'un tel état est la diffusion thermique dans une barre métallique dont les températures  $T_1$  et  $T_2$  des extrémités sont maintenues constantes. La chaleur diffuse mais les températures restent constantes en tout point.

Un système est dit en état d'équilibre thermodynamique lorsque son état est stationnaire, en absence d'échange avec l'extérieur. La barre ci-dessus n'est pas à l'équilibre puisque si on la place dans une enceinte calorifugée, la température de la barre va évoluer. Par contre, une barre dont la température est uniforme est à l'équilibre thermodynamique.

Les équations d'état permettent de décrire le comportement des systèmes uniquement lorsque ceux-ci sont à l'équilibre thermodynamique. Par exemple, si un gaz est à différentes températures en plusieurs points, l'équation  $pV = nRT$  ne peut pas décrire correctement ce gaz. Si par contre, localement, un petit volume de ce gaz est à la même température, l'équation d'état est valable et on parle d'équilibre thermodynamique local.

En conclusion de cette section, nous pouvons donner une définition de la thermodynamique. Comme son nom le suggère (thermo=énergie et dynamique) la thermodynamique est la théorie qui s'attache à décrire l'évolution des systèmes en termes d'échanges et de transformation de l'énergie.

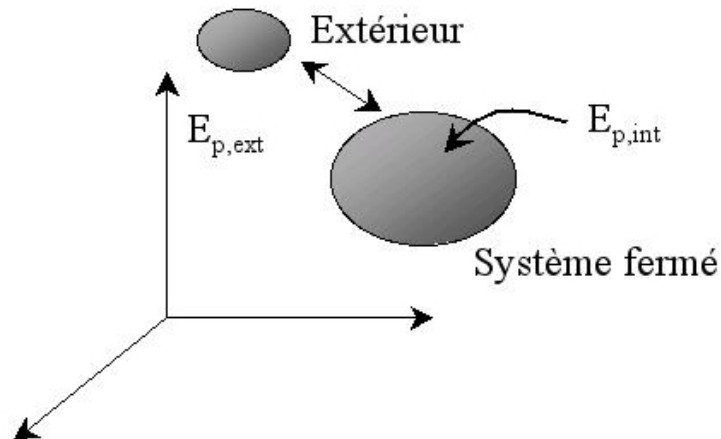
## 4 Premier principe de la thermodynamique

### 4.1 Introduction

Nous avons vu que le concept d'énergie à été développé dans le cadre de la mécanique et nous sommes arrivé à l'expression de l'énergie mécanique :

$$E_m = E_c + E_p$$

Précisons les choses. Un système en mouvement possédant une énergie cinétique  $E_c$  se trouve dans un environnement et peut être soumis à des forces extérieures de type potentielle.



Les forces extérieures d'origine potentielle ne sont qu'une partie de l'énergie potentielle totale. Il existe également une contribution interne au système due aux interactions des particules constitutives du système entre elles. Elle est notée  $E_{p,int}$ . Notons que l'énergie cinétique est de type macroscopique. L'énergie mécanique peut donc s'écrire :

$$E_m = E_c^M + E_{p,ext} + E_{p,int}$$

Mais l'énergie mécanique n'est pas toujours une quantité conservative, dans le cas par exemple où il existe des forces de frottement. Est-il donc possible de généraliser le concept d'énergie? C'est précisément l'objet du premier principe de la thermodynamique, qui est aussi appelé principe de conservation de l'énergie.

## 4.2 Enoncé du premier principe

Il a été énoncé en 1845 par le médecin allemand J. R. von Mayer pour un système fermé : Pour tout système fermé, on peut définir une fonction  $U$  des variables d'état, appelée énergie interne, telle que l'énergie totale :

$$E = E_c^M + E_{p,\text{ext}} + U$$

soit conservative, c'est-à-dire constante lorsque le système n'échange pas d'énergie avec l'extérieur.

On reconnaît dans cette expression une partie seulement de l'énergie mécanique : l'énergie potentielle interne a été «intégrée» dans l'énergie interne.

Cas particulier : pour les systèmes au repos et non soumis à un champ extérieur, l'énergie interne est égale à l'énergie totale. Cette situation est très généralement utilisée en chimie (le béccher est immobile et rarement soumis à un champ électrique, magnétique (ou autre) extérieur). A partir de maintenant nous nous placerons dans le cadre de cette approximation.

L'énergie interne comporte différentes contributions :

- ↪ l'énergie cinétique microscopique : due aux mouvements des particules constitutives du système ;
- ↪ l'énergie potentielle microscopique : due aux interactions entre les particules ;
- ↪ la contribution énergétique due à l'énergie de masse des particules.

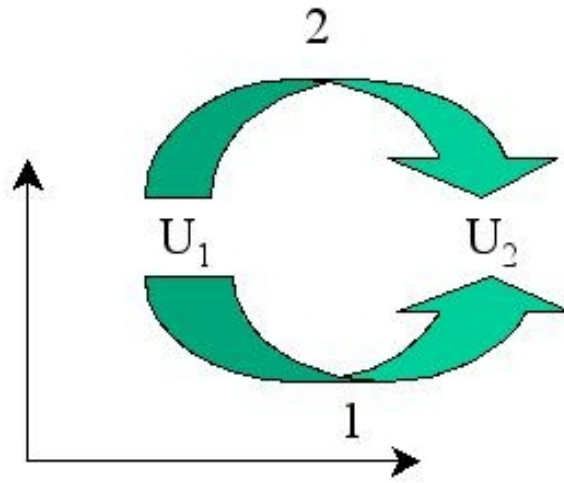
On écrit donc :

$$U = E_c^m + E_{p,\text{int}} + \sum_{\alpha} m_{\alpha} c^2$$

## 4.3 Fonctions d'état

Une propriété très importante de l'énergie interne  $U$  est que lorsque le système évolue d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2, son énergie interne peut (ou non) varier, mais cette variation

ne dépend pas du chemin suivi.



Que le système passe par le chemin 1 ou 2, la variation d'énergie interne s'écrit toujours :

$$\Delta U = U_2 - U_1$$

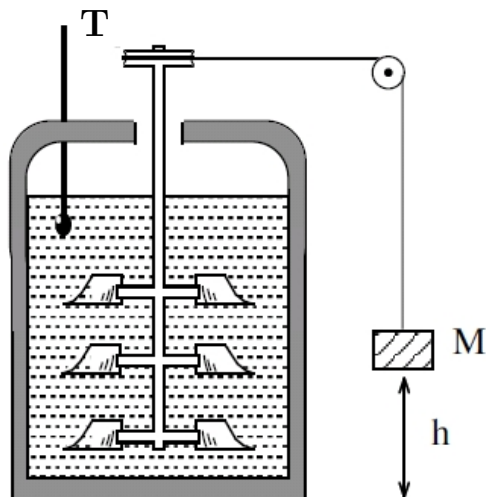
Les fonctions qui respectent ce critère sont appelées des fonctions d'état. Il existe de nombreuses fonctions d'état en chimie qui peuvent s'exprimer à partir des variables d'état ( $T$ ,  $p$ ,  $V$ , etc...).

Nous avons vu que l'énergie interne s'exprime à partir de contributions cinétique et potentielle microscopiques. Mais la thermodynamique s'attache avant tout à décrire les systèmes en utilisant des variables d'état macroscopiques. D'une certaine manière, le principe d'équivalence permet le passage au macroscopique.

#### 4.4 Principe d'équivalence

Carnot pensait que la chaleur se conservait. Joule au cours de ses nombreuses expériences a démontré que c'est faux et mis en évidence que c'est la somme algébrique du travail et de la

chaleur qui se conserve. Il établit ainsi le principe d'équivalence entre la chaleur et le travail.



L'expérience de Joule consistait à fournir un travail mécanique, en faisant descendre une masse  $M$  accrochée à une poulie qui actionne des pales, à un réservoir d'eau calorifugé (dewar) et de mesurer la variation de température. L'observation de l'augmentation de la température est la preuve que le travail mécanique s'est transformé en chaleur.

On écrit donc :

$$\Delta U = Q + W$$

Remarque importante: contrairement à  $U$ ,  $Q$  et  $W$  NE SONT PAS des fonctions d'état. Leurs variations dépendent du chemin parcouru.

Au cours de l'expérience on peut constater que quelque soit la quantité d'eau placée dans le dewar, le quotient de la chaleur sur le travail ne dépend que des unités utilisées. Si l'unité de travail est le joule et celle de la chaleur est la calorie on a :

$$\frac{|Q|}{|W|} \approx 4.18 \text{ J cal}^{-1}$$

Ceci établit l'équivalence numérique bien connue entre le joule et la calorie.

Remarque sur les conventions de signes:  $U$ ,  $Q$  et  $W$  sont des quantités algébriques. En chimie, l'observateur se place toujours du point de vue du système. Tout ce que reçoit le système est compté positivement et le processus est dit endothermique. Tout ce que donne le système est

compté négativement et le processus est dit exothermique. Deux exemples :

- ↪ Lorsqu'on chauffe un bécher on fournit de l'énergie au système. Elle est comptée positivement. Si l'énergie sert à rompre des liaisons chimiques, on dira que la réaction est endothermique. Donc, par opposition, la réaction de formation de liaisons chimiques est exothermique.
- ↪ Une explosion est (souvent) le résultat d'une réaction chimique violente qui libère en une fraction de seconde une quantité énorme d'énergie (d'où le phénomène d'explosion). C'est donc une réaction très exothermique.

## 4.5 Bilans énergétiques – Cas des gaz parfaits

**Rappels sur les gaz parfaits** Les gaz parfaits sont des gaz hypothétiques, modèles. Un gaz parfait est une limite idéale par rapport à un gaz réels.

On admet que les molécules qui constituent le gaz parfait ne se rencontrent jamais, donc n'entrent jamais en collision. La pression du gaz est donc uniquement due aux chocs des molécules avec la paroi de l'enceinte.

D'autre part, on considère que le volume des molécules est négligeable devant celui de l'enceinte. Le volume occupé par le gaz est donc celui de l'enceinte.

De ces approximations on tire l'équation d'état des gaz parfaits :  $pV=nRT$ .

Si maintenant on tient compte des collisions entre les molécules, une pression supplémentaire s'ajoute à celle due aux chocs contre les parois :  $p+na/V^2$ . Et si l'on ne néglige plus le volume total occupé par les molécules, le volume accessible au gaz est :  $V-nb$ . L'équation pour les gaz réels devient :  $(p+na/V^2)(V-nb)=nRT$ . C'est l'équation de van der Waals.

**Transformations particulières** On distingue quatre principales transformations en chimie, à savoir :

- ↪ la transformation isotherme :  $T=cste$  ;
- ↪ la transformation isobare :  $p=cste$  ;
- ↪ la transformation isochore :  $V=cste$  ;
- ↪ la transformation adiabatique : sans échange de chaleur,  $Q=0$ .

Pour un gaz parfait dont l'équation d'état est  $pV=nRT$ , ces transformations impliquent les lois suivantes :

- ↪ transformation isotherme :  $pV=cste$ . Loi de Boyle-Mariotte ;
- ↪ transformation isobare :  $V/T=cste$ . Loi de Charles ;
- ↪ transformation isochore :  $P/T=cste$ . Loi de Gay-Lussac ;

↪ transformation adiabatique :  $pV^\gamma = \text{cste}$ .

où  $\gamma = C_p/C_v$  et  $C_p$  et  $C_v$  sont respectivement les capacités thermiques du gaz à pression constant et volume constant.

**Variation d'énergie interne des gaz parfaits** Joule a montré que l'énergie interne des gaz parfaits est fonction de la température uniquement (1<sup>ère</sup> loi de Joule) et que :

$$dU = Q_v = nC_v dT$$

avec  $C_v$  la capacité thermique à volume constant. Donc, dans le cas d'une transformation isotherme  $dU=0$ .

Pour une transformation isobare on a :

$$\begin{aligned}\delta W &= -p_{\text{ext}} dV \\ W &= - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV \\ W &= -p_{\text{ext}} \int_{V_1}^{V_2} dV \\ W &= -p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)\end{aligned}$$

d'où on obtient :

$$\Delta U = Q_v + W = Q_v - p_{\text{ext}}(V_2 - V_1)$$

Pour une transformation isochore, le travail est nul. Il reste simplement :

$$\Delta U = Q_v$$

Pour une transformation adiabatique on peut montrer que :

$$\Delta U = W = \frac{p_2 V_2 - p_1 V_1}{\gamma - 1}$$

Enfin pour une transformation isotherme, on a, d'après la 1<sup>ère</sup> loi de Joule :

$$\Delta U = Q + W = 0$$

Calculons le travail du gaz sur un piston. On se place dans le cas d'une transformation réversible, c'est-à-dire dans le cas où le piston se déplace infiniment lente de telle manière que la pression du gaz égale en chaque instant la pression extérieure. Le gaz est en équilibre thermodynamique et la transformation est réversible. On a :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{ext}} dV = - \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{gaz}} dV$$

On remplace  $p$  par son expression du gaz parfait ( $pV=nRT$ ) :

$$W = - \int_{V_1}^{V_2} \frac{nRT}{V} dV = -nRT \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = -nRT [\ln V]_{V_1}^{V_2} = -nRT \ln \frac{V_2}{V_1}$$



## 5 Les machines thermiques

Les machines thermiques sont une application directe du concept de transformation de l'énergie. Un exemple simple est le moteur à explosion qui consiste à transformer de l'énergie chimique issue de la combustion du carburant qui produit de la chaleur en énergie mécanique qui permet de faire avancer les voitures, tourner les moteurs etc. . .

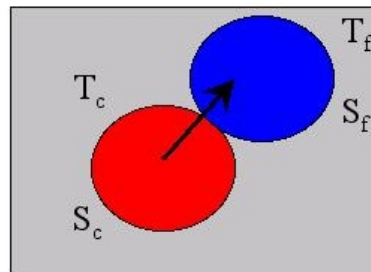
Du point de vue conceptuel on pourrait donc s'arrêter au premier principe qui exprime parfaitement la conservation de l'énergie et ses transformations. Du point de vue théorique, mais également conceptuel, il manque une notion fondamentale dans le premier principe qui est la prédiction des événements. En effet, le premier principe ne dit rien, par exemple, sur le sens dans lequel va se faire une réaction chimique spontanée, ou bien il n'explique pas pourquoi un gaz sous pression s'échappe spontanément d'un récipient fermé lorsque celui-ci s'ouvre. Cette notion, fondamentale, est explicitement exprimée par le second principe de la thermodynamique et en particulier par l'introduction d'une nouvelle fonction d'état, l'entropie (notée  $S$ ). cette notion étant très complexe, nous allons donc essayer de l'aborder au travers des machines thermiques.

### 5.1 Introduction et énoncés historiques du 2<sup>nd</sup> principe

Techniquement, les machines thermiques sont des machines capables de recevoir ou de produire du travail à partir de travail ou de chaleur reçu. Elles fonctionnent généralement avec un fluide auquel on fait subir des transformations cycliques aux cours desquelles il y a échanges d'énergie avec le milieu extérieur : le système reçoit (algébriquement) du travail et de la chaleur.

Nous avons vu à la section 2.2 que Carnot, en 1824, avait déjà énoncé ce que sera le 2<sup>nd</sup> principe de la thermodynamique. Il remarqua en effet qu'un moteur thermique ne peut fournir du travail que s'il emprunte de la chaleur à la source chaude et en restitue à la source froide. Deux autres énoncés ont ensuite été formulés l'un par Clausius en 1850 et l'autre par Thomson en 1852.

**Énoncé de Clausius** La chaleur ne passe pas spontanément d'un corps froid à un corps chaud.



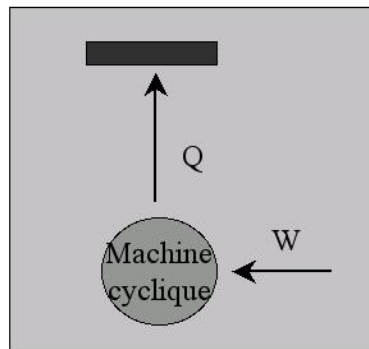
Cela semble être une évidence, encore faut-il pouvoir le mettre sous forme mathématique!

Que nous dit le premier principe :

$$\Delta U = \Delta U_c + \Delta U_f = Q_c + Q_f = 0$$

où c et f sont des indices désignant la source chaude et la source froide. Encore une fois, le 1<sup>er</sup> principe ne dit rien sur la spontanéité du passage de la chaleur.

**Énoncé de Thomson** Un système en contact avec une seule source ne peut, au cours d'un cycle, que recevoir du travail et fournir de la chaleur.



Dans ce cas, le premier principe dit simplement :

$$\Delta U = Q + W$$

c'est-à-dire que la variation d'énergie interne provient des échanges d'énergie sous formes de travail et de chaleur.

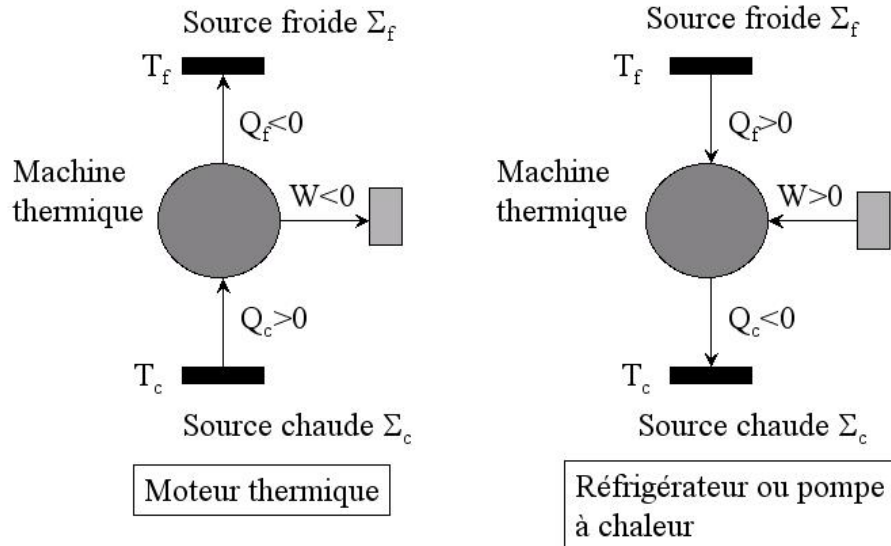
Nous verrons plus loin que l'expression mathématique du second principe permet de démontrer ces énoncés.

## 5.2 Les types de machines thermiques

Étant donné qu'une machine thermique ne peut fonctionner, au minimum, qu'entre deux sources de chaleur, on a été conduit à considérer deux types de machines thermiques :

- les moteurs thermiques qui, après un cycle, fournissent effectivement du travail au milieu extérieur ( $W < 0$ ) en recevant de la chaleur ( $Q > 0$ ) ;
- les réfrigérateurs et les pompes à chaleur qui, après un cycle, reçoivent effectivement du travail ( $W < 0$ ) en fournissant de la chaleur ( $Q > 0$ ).

Les machines fonctionnant entre deux sources de chaleur à températures différentes ( $T_f$  et  $T_c$ ) sont appelées machines dithermes.

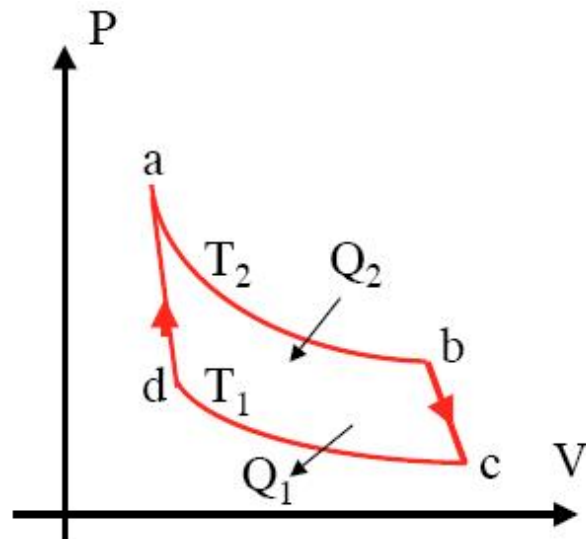


Le bilan énergétique d'un cycle s'écrit :

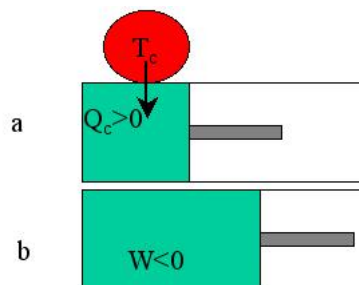
$$\Delta U = W + Q_c + Q_f = 0$$

### 5.3 Le cycle idéal : cycle de Carnot

On appelle cycle de Carnot le cycle réversible (donc idéal, donc irréalisable dans la vie courante) décrit par une machine thermique. Ce cycle est constitué de deux portions d'isotherme, de températures égales aux températures des sources de chaleur, et de deux portions d'adiabatique séparant les deux isothermes.



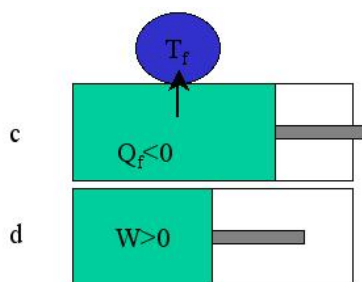
Détaillons ce qui se passe. En «a» le gaz est en contact avec la source chaude  $T_c$ . De «a» à «b» le gaz parcourt une isotherme en absorbant une quantité de chaleur  $Q_c$ . Une quantité de travail  $W$  est faite par l'expansion du gaz.



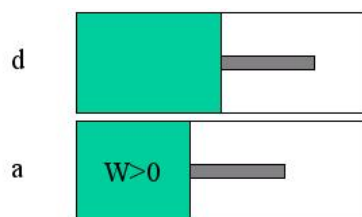
De «b» à «c» on exécute une détente adiabatique (c'est-à-dire sans échange de chaleur). A nouveau il y a production de travail.



On refroidit le gaz en le mettant en contact avec la source froide  $T_f$ . On provoque une compression isotherme de «c» à «d» avec échanges de chaleur et de travail.



De «d» à «a» on exécute une compression adiabatique. Une quantité de travail est rendue par contraction du gaz.



Comme le cycle est fermé, l'énergie interne du gaz reste constante donc le travail global effectué par le gaz vaut :

$$W = -Q_c - Q_f$$

W correspond à la surface abcd.

**efficacité du cycle de Carnot** On appelle efficacité  $\eta$  d'une machine thermique le rapport des deux transferts d'énergie, celui qui est utile, compte tenu de la vocation de la machine, sur celui qui est dépensé pour la faire fonctionner.

Dans le cas du moteur ditherme on a :  $W < 0$ ,  $Q_f < 0$  et  $Q_c > 0$ . Dans ce cas on définit l'efficacité  $\eta_m$  du moteur comme étant :

$$\eta_m = \frac{-W}{Q_c} = \frac{Q_c + Q_f}{Q_c} = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

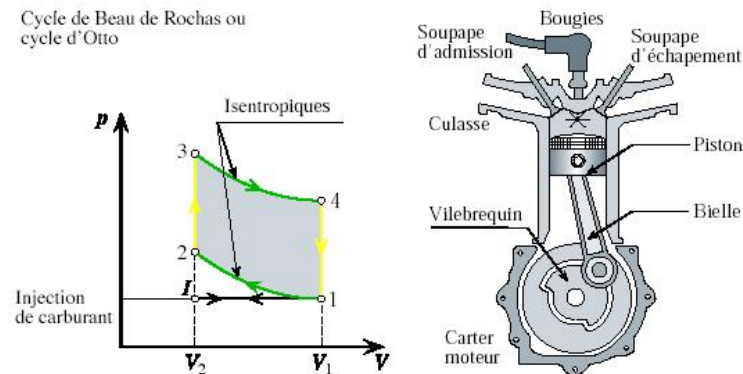
L'efficacité d'un moteur est une grandeur inférieure à 1. En effet, comme  $Q_f$  est négatif, la fraction est négative et la somme inférieure à 1.

Le rendement d'un moteur thermique correspond au rapport de l'efficacité réelle sur l'efficacité maximale du moteur.

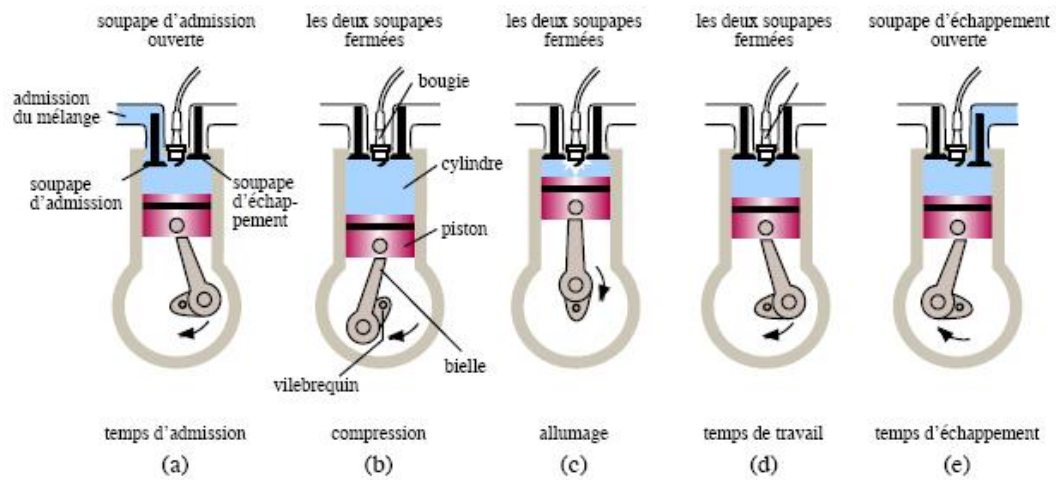
## 5.4 Exemples de cycles moteurs

### 5.4.1 Moteur à explosion : cycle de Beau de Rochas ou cycle de Otto

Le moteur à explosion est un moteur à combustion interne dont l'allumage est assuré par des «éclateurs» appelés bougies. Concrètement, on fait subir à un mélange air-carburant un cycle constitué de deux adiabatiques (appelées isentropiques sur le graphe ci-dessous) et deux isochores. Le schéma du cycle est le suivant :



Le cycle est décrit en quatre temps :



1. En «a» , le cylindre de volume  $V_1$  admet le mélange à travers une soupape d'admission (portion I-1 sur le diagramme  $pV$  ci-dessus) ;
2. En «b» et «c» , le mélange est comprimé adiabatiquement jusqu'au volume  $V_2$  jusqu'à l'explosion du mélange qui augmente la pression (portion 2-3) ;
3. En «d» , la pression provoque la détente adiabatique en repoussant fortement le piston (portion 3-4) ;
4. Enfin en «e» , la soupape d'échappement s'ouvre, ce qui diminue brutalement la pression et les gaz brûlés sont évacués (portion 4-1).

Dans la pratique, ces moteurs ont une efficacité d'environ 58% et fournissent une puissance mécanique qui peut atteindre 3 MW.

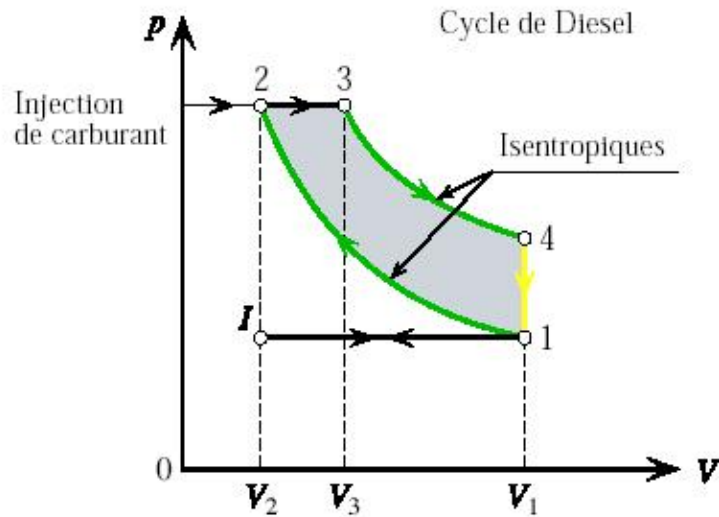
#### 5.4.2 Moteur à allumage par compression : cycle Diesel

Ce moteur est à combustion interne mais l'allumage est assuré par la compression élevée de l'air seulement pour éviter tout risque d'explosion. Ensuite seulement, le carburant est injecté dans le cylindre ce qui provoque l'ignition.

Ce moteur a été mis au point par l'Allemand R. Diesel en 1893 dans le but de trouver un moteur pouvant utiliser un carburant moins raffiné (donc moins cher à produire) que pour le moteur à explosion.

Le cycle est constitué de deux branches adiabatiques (ou isentropiques), d'une isobare et d'une

isochore.



Le cycle procède de la manière suivante :

1. Le cylindre de volume  $V_1$  admet l'air seul à travers la soupape d'admission (portion I-1) ;
2. Les soupapes étant fermées, le piston comprime l'air adiabatiquement jusqu'au volume  $V_2$  (portion 1-2) ;
3. Les soupapes étant toujours fermées, on admet le carburant (portion 2-3) qui s'enflamme du fait de la forte chaleur dans le cylindre. Les produits de la réaction repoussent le piston et les gaz se détendent adiabatiquement (portion 3-4) ;
4. Finalement, la soupape d'échappement s'ouvre provoquant une diminution brutale de la pression et libérant les gaz brûlés (portion 4-1).

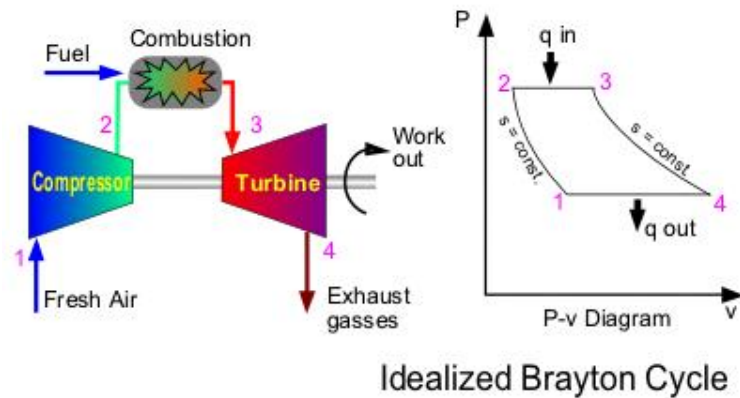
Dans la pratique, ces moteurs ont une efficacité d'environ 62% et fournissent une puissance mécanique qui peut atteindre 30 MW.

#### 5.4.3 Moteur à réaction : cycle de Joule ou Brayton

Dans la propulsion à réaction, les moteurs «classiques» sont remplacés par des moteurs à réaction pour lesquels les gaz d'échappement sont expulsés à grande vitesse. Le cycle pour ce type de moteur est constitué de deux adiabatiques et de deux isobares. Notons que ces moteurs servent également dans les turbines à gaz pour lesquelles le travail fourni ne sert pas à la propulsion mais à la mise en rotation de machines tournantes, telles que les alternateurs pour la production



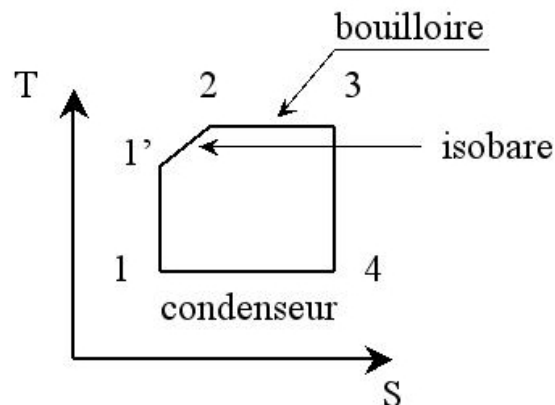
d'électricité.



Le cycle de Joule fournit une puissance mécanique qui peut atteindre 60 MW.

#### 5.4.4 Centrales thermiques classique et nucléaire : cycle de Rankine

Ces centrales utilisent le plus souvent l'eau comme fluide caloporteur. Elle ne diffèrent que par le type de combustible utilisé pour faire fonctionner la «bouilloire» (voir diagramme ci-dessous).



Le cycle fonctionne de la manière suivante :

1. Le fluide s'enrichit en liquide dans le condenseur (portion 4-1). Il passe, de manière adiabatique, de la pression  $p_1$  à la pression  $p_2$  (portion 1-1'), à l'aide d'une pompe qui fournit du travail, puis il subit une transformation isobare (portion 1'-2) ;
2. Afin de saturer le fluide en vapeur on chauffe le mélange liquide-gaz (portion 2-3). Ceci est réalisé, par exemple, dans le coeur du réacteur ;
3. Enfin, le fluide se détend adiabatiquement (portion 3-4), par exemple dans une turbine pour produire du travail et donc de l'électricité, avant de pénétrer dans le condenseur où il se liquéfie.