

## Sommaire

1	Parcours.....	1
2	Mise en perspective des travaux de thèse.....	1
2.1	Motivation.....	2
2.2	Hypothèses de travail et propriétés d'inflammabilité.....	4
2.3	Estimation des propriétés d'inflammabilité de composés purs.....	7
3	Expériences d'enseignement.....	12
3.1	Auprès d'étudiants.....	12
3.2	Auprès d'élèves.....	12

## 1 Parcours

2023 - 2025	<p><b>Master préparation à l'agrégation</b> Université Bordeaux, Bordeaux, France Stages en classe de Terminale au lycée Michel de Montaigne, Bordeaux, France</p>
2020 - 2022	<p><b>Doctorat</b> <b>Procédure d'estimation rapide des propriétés d'inflammabilité des liquides</b> Directeurs de thèse : Didier Mathieu et Johan Jacquemin Soutenance : 19 décembre 2022 Laboratoire LCME, CEA Le Ripault, Monts, France, et Université de Tours, Tours, France <i>Enseignements à des étudiants de la DAEU B</i></p>
2019	<p><b>Stage de recherche</b> Liebherr-Aerospace Toulouse et LIAS Poitiers, France Détection du phénomène de pompage sur des compresseurs centrifuges</p>
2016 - 2019	<p><b>École d'ingénieur ENSI Poitiers</b> Filière Énergie, Spécialité Énergétique Industrielle, Poitiers, France</p>
2014 - 2016	<p><b>Classe préparatoire aux grandes écoles en Physique et Science de l'Ingénieur</b> Lycée Saliège, Balma, France</p>

## 2 Mise en perspective des travaux de thèse

L'objectif de ma thèse était de développer un modèle permettant **l'estimation rapide et efficace des propriétés d'inflammabilités des liquides** dans un contexte de développement de batterie. Les propriétés étudiées étaient la limites inférieure d'inflammabilité (LFL) ainsi que la température de point éclair ( $T_{FP}$ ), sur lesquelles je reviendrai dans la suite de ce rapport.

Dans ce dossier, j'exposerai le contexte ayant conduit à ce sujet de recherche. Je présenterai ensuite les propriétés étudiées ainsi que les hypothèses retenues. Puis, je décrirai les méthodes développées au cours de cette étude. Ces descriptions seront ponctuées d'exemples d'applications pédagogiques qu'il me semble pertinent de proposer à des élèves de niveaux variés, et qui s'appuient en partie sur les compétences acquises au cours de mes travaux de thèse.

## 2.1 Motivation

Contexte : le LITEN (Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Énergies nouvelles et des Nanomatériaux) cherche à développer de nouvelles batteries plus performantes et plus sûres. L'une de ses approches consiste à envisager l'utilisation de nouveaux électrolytes. En effet, l'accumulateur lithium-ion (Figure 1), modèle de batterie largement utilisé, a fait l'objet de plusieurs cas d'explosion, que ce soit dans des ordinateurs, des téléphones portables ou encore des véhicules.

Le principe général de fonctionnement de cet accumulateur repose sur l'échange d'ions lithium entre une anode en oxyde métallique (par exemple, l'oxyde de cobalt  $CoO_2$ ) et une cathode en graphite. Ces électrodes sont immergées dans un électrolyte qui permet le déplacement des ions lithium. Or, la réaction du lithium avec l'eau étant spontanée, un électrolyte non aqueux est nécessaire pour éviter cette réaction parasite. Toutefois, ce type d'électrolyte présente l'inconvénient d'être inflammable.

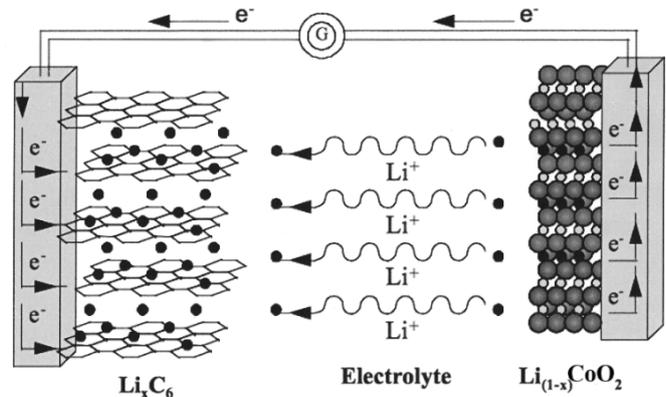


Figure 1 – Représentation schématique d'un accumulateur Lithium-ion lors de la charge.

Lors de la charge, un courant est imposé, ce qui entraîne l'oxydation du cobalt lithié ( $LiCoO_2$ ) en cobalt au niveau de l'anode, libérant ainsi des ions lithium. Ces ions se déplacent à travers l'électrolyte et se réduisent au niveau de la cathode en atomes de lithium, qui s'insèrent dans le graphite. L'accumulateur est considéré comme chargé lorsque l'anode est totalement oxydée et que le maximum d'atomes de lithium sont insérés dans le graphite. Ainsi, lors de la décharge, le processus s'inverse : les atomes de lithium sont oxydés en ions lithium, qui se désinsèrent du graphite pour s'insérer dans le cobalt, lequel est alors réduit en cobalt lithié.

### Application pédagogique

#### Accumulateur Li-ion (Niveau PC)

Dans le cadre du bloc "Stockage et conversion de l'énergie chimique" l'accumulateur Lithium-ion peut être étudié.

Considérons une batterie (Figure 1) de 1500 kg qui permet d'alimenter un compresseur pendant 45 minutes avec une puissance de 328 kW. *Données* :  $M(C) = 12.0 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  et  $q_e = -1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ .

1. Le lithium en insertion est utilisé pour la cathode et a pour formule chimique  $Li_xC_6$ , avec  $x \in \mathbf{R}$  variant de 0 dans l'état déchargé à 1 dans l'état chargé. Deux réactions se produisent simultanément : la réduction des ions  $Li^+$  et l'insertion des atomes de lithium dans le graphite. Écrire les équations de ces deux réactions. En déduire la demi-équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge.
2. Déterminer le nombre maximal d'atomes de Lithium  $N_{max}$  qui peuvent être inséré dans 1g de graphite. Sachant que lors de sa décharge, chaque atome Li peut libérer une  $e^-$ , en déduire la quantité maximale d'électricité  $q_{max}$  que peut délivrer cette électrode. L'exprimer en  $C.g^{-1}$ , puis en  $mA.h.g^{-1}$ .
3. L'anode est constituée d'un cristal d'oxyde de cobalt ( $CoO_2$ ) dans lequel des ions lithium s'insèrent pour former un cristal d'oxyde de cobalt lithié ( $LiCoO_2$ ). Sachant que  $n_o(O_2) = -II$  dans  $CoO_2$  et  $LiCoO_2$  et  $n_o(Li) = +I$  dans  $LiCoO_2$ , établir la demi-équation se produisant à cette électrode pendant la charge.
4. Écrire l'équation bilan du fonctionnement de l'accumulateur lors de la charge et lors de la décharge.

5. Déterminer l'énergie massique que doit pouvoir emmagasiner la batterie pour faire fonctionner le compresseur.

**Éléments de réponse :** **1.**  $Li^+ + e^- = Li$  et  $xLi + C_6 = Li_xC_6$ . Demi-équation :  $xLi + C_6 + xe^- = Li_xC_6$ . **2.**  $N_{max} = N_A n(Li) = N_A \frac{m(C_6)}{6M(C)} = 8.36 \times 10^{21}$  atomes.  $q_{max} = N_{max} |q_e| = 1338 C.g^{-1} = 372 mA.h.g^{-1}$ . **3.** Identifier l'oxydant et le réducteur du couple  $CoO_2/LiCoO_2$  et établir la demi-équation  $LiCoO_2 = Li^+ + CoO_2 + e^-$ . **4.** Pendant la charge :  $C_6 + xLiCoO_2 = Li_xC_6 + xCoO_2$ . Pour la décharge, il s'agit de la réaction inverse. **5.**  $E_m = \frac{P \times \Delta t}{m} = 5.9 \times 10^5 J.kg^{-1}$ .

Dans une batterie, un court-circuit intempestif peut entraîner une élévation de la température de l'électrolyte, ainsi qu'une augmentation de la pression, ce qui peut conduire à une explosion.

Les nouvelles batteries doivent donc répondre à un cahier des charges strict en matière de sécurité et de performance. Pour cela, divers tests sont effectués, notamment des tests mécaniques, électriques et thermiques en ce qui concerne la sécurité.

Par exemple, si l'on considère une batterie constituée d'un ensemble de  $N$  accumulateurs, il est possible d'évaluer ses échanges thermiques avec l'air en la plaçant dans un caisson ventilé et calorifugé (Figure 2a).

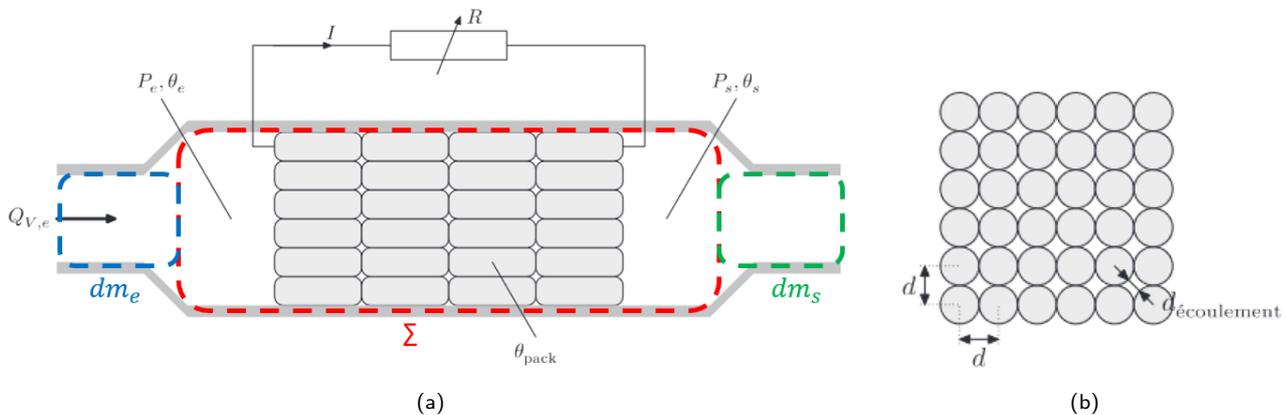


Figure 2 – (a) Banc d'essai de contrôle de la température au sein d'un ensemble d'accumulateurs. (b) Disposition des accumulateurs dans l'écoulement.

### Application pédagogique

#### Contrôle de la température des éléments d'une batterie (Niveau PSI)

Considérons le système Figure 2a constitué de  $N = 144$  accumulateurs cylindriques de diamètre  $d = 18$  mm (Figure 2b). L'air est supposé se comporter comme un gaz parfait et son écoulement est supposé stationnaire, incompressible et parfait. Il est assuré par un ventilateur imposant un débit volumique en entrée  $Q_{V,e} = 80 m^3.h^{-1}$ . La température à l'entrée ( $\theta_e = 20,0$  °C) du caisson ainsi que la puissance thermique échangée ( $P = 146$  W) entre l'ensemble des accumulateurs et l'air sont évaluées à l'aide d'instruments de mesures.

Données :  $\rho_{air} = 1.2 kg.m^{-3}$ ,  $c_p(air) = 1.0 kJ.K^{-1}.kg^{-1}$  et  $\eta_{air} = 1.85 \times 10^{-5} kg.m^{-1}.s^{-1}$ .

1. Déterminer le régime d'écoulement :

- Estimer la distance caractéristique entre les accumulateurs  $d_{ec}$  (Figure 2b).
- Estimer la vitesse de l'écoulement entre les accumulateurs.
- Estimer le nombre de Reynolds et conclure.

2. Démontrer, en explicitant les hypothèses et définissant clairement le système considéré, l'équation  $P = D_m(h_s - h_e)$  avec  $\theta_s$  la température en sortie du caisson,  $h_e$  et  $h_s$  les enthalpies massiques de l'air à l'entrée et à la sortie du caisson et  $D_m$  le débit massique d'air. En déduire la température à la sortie du caisson  $\theta_s$ .

**Éléments de réponse : 1.**  $d_{ec} = d(\sqrt{2} - 1) = 7.5 \text{ mm}$  ;  $U = \frac{Q_{v,e}}{Nd^2(1-\frac{\pi}{4})} = 2.21 \text{ m.s}^{-1}$  ;  $Re = \frac{\rho_{air} U d_{ec}}{\eta_{air}} = 1080 < 2000$ , donc l'écoulement est laminaire. **2.** On est dans le cas d'un système ouvert où on considère de l'air qui s'écoule dans une conduite calorifugée et traverse les accumulateurs en échangeant de l'énergie (ici de la chaleur). Pour pouvoir appliquer le premier principe de la thermodynamique, il faut définir une surface de contrôle pour se ramener à un système fermé. On se place en régime stationnaire, en effectuant un bilan d'énergie entre  $t$  et  $t+dt$ , en considérant la conservation de la masse et en négligeant les variations d'énergies cinétique et potentielle, on obtient le premier principe industriel suivant :  $\Delta h = q$  avec  $h$  l'enthalpie massique et  $q$  le transfert thermique massique  $q = \frac{\delta Q}{dm}$ . En multipliant par le débit massique, on obtient l'équation recherchée. L'air est supposé être un gaz parfait, d'où  $P = Q_v \rho_{air} c_p(air)(\theta_s - \theta_e)$ . **On isole  $\theta_s$  dans l'équation et on obtient  $\theta_s = 25.5^\circ C$ , ce qui correspond à la température en sortie de l'accumulateur. Ainsi, pour des raisons de sécurité, il faut que celle ci soit inférieure à la température liée à l'inflammabilité de l'électrolyte pour éviter des explosions.**

Le LITEN effectue divers tests sur les prototypes de batteries. Cependant, il arrive fréquemment que ces prototypes prennent feu ou explosent, libérant alors des particules fines et hautement toxiques. Le nettoyage du banc d'essai nécessite dans ce cas l'application de protocoles très spécifiques afin d'éviter tout accident. Cette procédure empêche alors la poursuite des essais pendant une demi-journée, voire une journée entière, ce qui engendre une perte de temps significative. C'est pourquoi le LITEN souhaite disposer d'un outil numérique permettant *a priori* d'évaluer la stabilité du prototype de batterie envisagé, et non plus *a posteriori* lors de la phase d'essais. Une première étape consiste ainsi à estimer les propriétés d'inflammabilité des électrolytes, et donc, en amont, celles des liquides.

## 2.2 Hypothèses de travail et propriétés d'inflammabilité

Les critères de sécurité étudiés lors de cette thèse sont ceux représentant l'inflammabilité des liquides.

### 2.2.1 Hypothèses

Afin d'étudier les propriétés d'inflammabilité étudiées, il est important de comprendre le système étudié. Une grandeur intéressante à considérer est la pression de vapeur saturante. Elle correspond à la pression à laquelle la phase gazeuse d'une substance est en équilibre avec sa phase liquide (ou solide) à une température donnée, dans un système fermé. Dans notre étude, nous nous intéressons aux liquides, qui émettent une certaine quantité de vapeur en fonction de leur pression de vapeur saturante et de la température. Ces vapeurs, inflammables, se mélangent à l'air. Ce mélange peut s'enflammer en présence d'une source d'énergie extérieure (étincelle, arc électrique, etc.).



Figure 3 – Triangle du feu

Une réaction chimique de combustion peut alors se produire, modélisée par le triangle du feu (Figure 3). Elle n'a lieu que si trois éléments sont réunis : un combustible (les vapeurs issues du liquide), un comburant (le dioxygène  $O_2$  présent dans l'air) et d'une énergie d'activation.

Les hypothèses formulées pour ce travail sont les suivantes :

- Le système étudié est le mélange {combustible + air}, où le combustible correspond aux vapeurs inflammables générées à la surface du liquide. Il est composé de  $n_{comb}$  moles de combustible et de  $n_{air}$  moles d'air.
- L'air est composé de 21% de dioxygène ( $O_2$ ) et 79% de diazote. Ainsi, il est possible d'exprimer  $n_{air}$  tel que  $n_{air} = \frac{n_{O_2}}{0.21}$ .
- La combustion a lieu dans les conditions standards (pression constante de 1 atm) et à la température ambiante ( $T_0$ ).
- Les produits et réactifs de la combustion sont assimilés à des gaz parfaits.
- La combustion est complète, c'est-à-dire que le combustible est complètement oxydé par le dioxygène.

- La combustion est considérée comme adiabatique, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'échange de chaleur avec l'environnement extérieur. En effet, la combustion est un processus rapide par rapport à la propagation de la chaleur. Il n'y a donc pas de pertes thermiques ( $Q = 0$ ), ce qui permet de considérer que la température adiabatique de flamme (notée  $T_{ad}$ ) correspond à la température des produits de combustion.
- Les parois étant considérées fixes, il n'y a pas de variation de volume ; le travail est donc nul ( $W = 0$ ). En considérant notre système fermé, le premier principe de la thermodynamique permet alors d'écrire  $\Delta U = W + Q = 0$ , où  $U$  représente l'énergie interne du système. Si l'on raisonne en terme d'enthalpie, le premier principe, appliqué à un volume constant, s'écrit alors :

$$\Delta H_{comb} = \Delta U + \Delta(PV) = V\Delta P \quad (1)$$

Ainsi, lors de la combustion, la variation d'enthalpie du système entraîne une variation de pression pouvant être à l'origine d'explosions. Or, la réaction de combustion transforme des réactifs (de température  $T_0$ , de pression  $P_0$  et d'avancement  $\xi_0$ ) en produits (de température  $T_f$ , de pression  $P_f$  et d'avancement  $\xi_f$ ). Cette transformation est complexe à étudier, car trois paramètres varient simultanément — la température, la pression et l'avancement — qui influent tous sur l'enthalpie.

Néanmoins celle-ci étant une fonction d'état, sa variation est donc indépendante du chemin suivi. Il est ainsi possible de décomposer la transformation réelle (en rouge) en trois transformations fictives, chacune ne faisant varier qu'un seul paramètre. Ces étapes sont représentées sur le cycle thermochimique Figure 4.

1. Combustion à pression et température constante.
2. Échauffement des produits à pression constante.
3. Élévation de la pression à température constante.

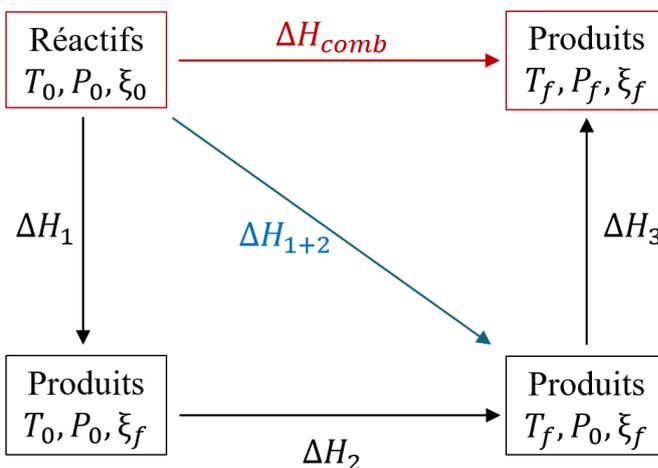


Figure 4 – Cycle thermochimique

Les transformations 2 et 3 peuvent être étudiées à l'aide de calculs thermodynamiques classiques. En revanche, la transformation 1 nécessite une analyse plus approfondie afin d'identifier la réaction prépondérante mise en jeu, ce qui constituait l'un des objectifs de mes travaux de thèse.

### Application pédagogique

#### Température adiabatique de flamme (Niveau PSI)

Selon le bulletin officiel, les élèves doivent être capables d' "Évaluer la température atteinte par un système siège d'une transformation chimique supposée monobare et réalisée dans un réacteur adiabatique.". Cette transformation correspond à celle représentée en bleu sur la Figure 4.

**Énoncé :** Considérons la combustion complète du formiate de méthyle  $C_2H_4O_2$  avec l'air.

1. Écrire l'équation de combustion.
2. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K et commenter le résultat.
3. Cette réaction se déroule dans une enceinte adiabatique, sous une pression totale de  $P_0$  ; le mélange initial stœchiométrique est introduit à  $T_0 = 298K$ . Calculer la température atteinte en fin de réaction  $T_f$ .

Données :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	$Cp^\circ$ [J/mol.K]
$C_2H_4O_2(g)$	-362	119,7
$O_2(g)$	-	29,4
$N_2(g)$	-	29,1
$CO_2(g)$	-393,51	37,1
$H_2O(g)$	-241,83	33,6

**Éléments de réponse :** **1.**  $C_2H_4O_2(g) + 2O_2(g) + 8N_2(g) \rightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g) + 8N_2(g)$ . **2.**  $\Delta_r H^\circ = \sum_i n_i \Delta_f H^\circ = -909 \text{ kJ}$ , où  $n_i$  correspond aux coefficients stœchiométriques. **3.**  $\Delta H_{1+2} = \Delta H_1 + \Delta H_2 =$

0, d'où  $(T_f - T_0) \sum_i \nu_i \cdot C_p^{\circ_i} = -\Delta_r H^{\circ}$ , où  $\nu_i$  correspond aux coefficients stœchiométriques des produits. On isole  $T_f$  et on trouve  $T_f = 2728$  K. Or, si on considère les gaz comme parfaits avec un volume molaire  $V_m = 22.4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ , cette température correspond à une pression de 10 bar. **Cette pression élevée implique un danger d'explosion.**

## 2.2.2 Propriétés d'inflammabilité étudiées

Le diagramme de phase d'un corps pur est représenté Figure 5. Comme notre étude porte sur les liquides et leurs vapeurs potentiellement inflammables, la zone du diagramme qui nous intéresse concerne la phase vapeur ainsi que la courbe de vaporisation. C'est dans cette région que l'on retrouve les propriétés d'inflammabilité étudiées :

- **Température de point éclair ( $T_{FP}$ )** : elle désigne la température minimale à laquelle un liquide émet suffisamment de vapeurs à sa surface pour qu'un mélange air-vapeur puisse s'enflammer en présence d'une source d'ignition. Cette température est représentée par un point rouge sur la courbe de vaporisation de la 5 : en dessous, les vapeurs ne sont pas inflammables ; au-dessus, elles le deviennent.

L'ordonnée de ce point correspond à la pression associée à la température de point éclair ( $T_{FP}$ ) permettant de générer une quantité suffisante de vapeurs inflammables du combustible :  $P(T_{FP}) = P_{\text{comb}}$ . Il s'agit d'une autre grandeur caractéristique de l'inflammabilité du combustible. Cependant, ce que l'on étudie réellement est le mélange {combustible + air}. On s'intéresse donc au rapport entre la pression partielle du combustible et la pression totale du mélange :  $x_{\text{comb}} = \frac{P_{\text{comb}}}{P_{\text{comb}} + P_{\text{air}}}$ .

En supposant les gaz parfaits, ce rapport de pressions peut être ramené à un rapport de concentrations :  $x_{\text{comb}} = \frac{C_{\text{comb}}}{C_{\text{comb}} + C_{\text{air}}}$ . Cela nous conduit à la deuxième propriété d'inflammabilité étudiée :

- **Limite inférieure d'inflammabilité LFL** (pour *Lower Flammability Limit*) : elle correspond, par définition, à la concentration minimale de combustible dans le mélange {air + combustible} permettant la propagation de la flamme après son ignition. En supposant que les gaz se comportent comme des gaz parfaits, les volumes molaires sont identiques. La *LFL* peut alors être exprimée comme un rapport molaire entre la quantité de combustible et la quantité totale du mélange susceptible de s'enflammer :

$$LFL = \frac{C_{\text{comb}}}{C_{\text{comb}} + C_{\text{air}}} = \frac{n_{\text{comb}}}{n_{\text{comb}} + n_{\text{air}}} \quad (2)$$

Dans le cas général d'un liquide en contact avec l'air ambiant,  $n_{\text{air}}$  est fixé et  $n_{\text{comb}}$  varie par rapport à la température. Par souci de praticité pour l'étude et par rapport aux expériences qui ont été menées dans des études antérieures à mes travaux de thèse,  $n_{\text{comb}}$  est fixée à 1 mole et  $n_{\text{air}}$  est le paramètre que nous faisons varier. Ainsi, la *LFL* s'écrit :

$$LFL = \frac{1}{1 + n_{\text{air}}} = \frac{1}{1 + \frac{n_{\text{O}_2}}{0.21}} \quad (3)$$

L'intérêt de l'étude de la *LFL* est de déterminer la proportion minimale de combustible dans l'air à partir de laquelle les vapeurs peuvent s'enflammer. Cette proportion dépend, comme nous l'avons vu, de la pression de vapeur saturante et de la température associée ( $T_{FP}$ ). Ainsi, connaître la *LFL* permet d'identifier la température limite ( $T_{FP}$ ) au-delà de laquelle les vapeurs deviennent inflammables. Pour

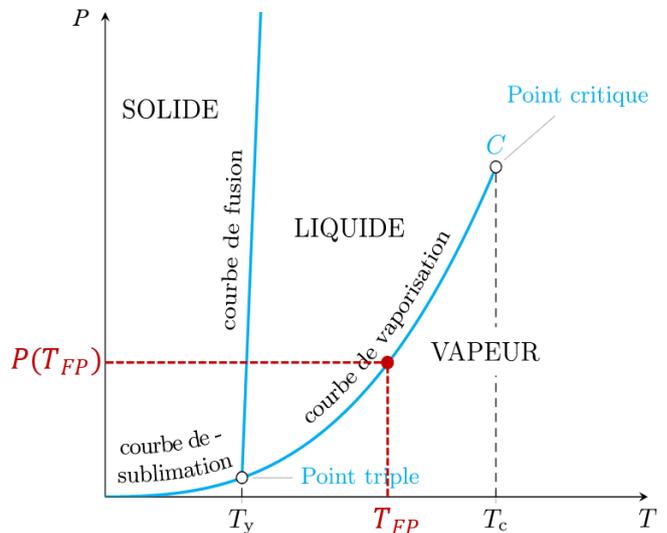


Figure 5 – Diagramme de phase d'un corps pur

un liquide donné, cela permet donc d'évaluer s'il est susceptible de s'enflammer dans ses conditions d'utilisation, par exemple sous pression atmosphérique et pour une température comprise entre  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $35^{\circ}\text{C}$ .

Ainsi, d'après l'équation 3, déterminer la *LFL* nécessite de connaître le nombre de moles de dioxygène ( $O_2$ ) consommées lors de la combustion d'une mole de combustible. Prédire la *LFL* revient donc à étudier l'équation de combustion, c'est ce qui va faire l'objet d'une des sous-parties suivante.

### 2.3 Estimation des propriétés d'inflammabilité de composés purs

Dans cette partie, nous allons nous intéresser à l'estimation des propriétés d'inflammabilité des corps purs. Pour cela nous avons utilisé une base de données (DIPPR 801) pour construire notre modèle avec les données expérimentales de 457 molécules. Elle est majoritairement constituée d'hydrocarbures et de composés oxygénés, mais inclut également des composés halogénés, ainsi que des substances contenant de l'azote, du silicium, du soufre et du phosphore. Cette base est donc plus riche que celles présentes dans la littérature. Les modèles existants doivent ainsi être réajustés et complétés à la lumière de ces nouvelles molécules. Les composés que nous avons étudiés s'écrivent sous la forme générale  $C_xH_yO_zN_wS_vX_uSi_tP_r$ , où X représente les halogènes : le fluor *F*, le chlore *Cl*, le brome *Br* et l'iode *I*.

Nous allons exploiter la relation entre la pression de vapeur saturante à la température de point éclair,  $P^{sat}(T_{FP})$ , et la *LFL* :

$$\frac{P^{sat}(T_{FP})}{P^{\circ}} = LFL \quad (4)$$

Ainsi, pour pouvoir estimer la température de point éclair, nous devons d'une part connaître la relation entre la température de point éclair et la pression de vapeur saturante, ce que nous verrons dans la sous-partie suivante, et d'autre part déterminer la *LFL*. Pour cela, une méthode combinatoire a été développée, qui sera présentée par la suite.

#### 2.3.1 Pour la température de point éclair - $T_{FP}$

Nous considérons ici la transition liquide-gaz. En supposant que le volume molaire du liquide est négligeable devant celui du gaz, suivant la loi des gaz parfaits, on obtient alors la formule de Clausius-Clapeyron :

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{P^{sat} \Delta_{vap}H}{RT^2} \quad (5)$$

En intégrant cette relation et en considérant que l'enthalpie de vaporisation  $\Delta_{vap}H$  comme une constante, on obtient la formule de Rankine :

$$\ln\left(\frac{P^{sat}}{P^{\circ}}\right) = -\frac{\Delta_{vap}H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\circ}}\right) = A + \frac{B}{T} \quad \text{avec } A = \frac{\Delta_{vap}H}{RT_0} \text{ et } B = \frac{-\Delta_{vap}H}{R} \quad (6)$$

Lors de ma thèse, une autre équation a été utilisée, l'équation d'Antoine :  $\log_{10}\left(\frac{P^{sat}}{P^{\circ}}\right) = A - \frac{B}{T+C}$ , où une constante *C* est introduite de manière phénoménologique.

### Application pédagogique

#### Diagramme d'état et relation de Clapeyron (Niveau PCSI)

Considérons un corps pur en équilibre thermodynamique sous deux phases 1 et 2. En exploitant la relation de Clapeyron :  $\left(\frac{dP_{a \rightarrow b}}{dT}\right) = \frac{\Delta_{a \rightarrow b}H}{T \cdot \Delta_{a \rightarrow b}V}$ , justifier l'allure du diagramme d'état (P, T) représenté Figure 5 :

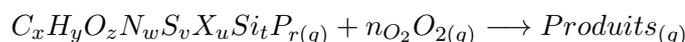
1. Démontrer que lors du changement d'état  $\Delta_{1 \rightarrow 2}S = \frac{\Delta_{1 \rightarrow 2}H}{T}$  et réécrire l'équation de Clapeyron.
2. Justifier le signe des pentes pour les transitions vapeur-solide et vapeur-liquide.
3. Justifier le signe de la pente pour la transition liquide-solide dans le cas général. Pourquoi dans le cas de l'eau, le signe est-il différent ?

**Éléments de réponse : 1.** On a un changement d'état, donc le premier principe de la thermodynamique donne  $\Delta H = Q$  et le second principe thermodynamique  $\Delta S = \frac{1}{T} \int \delta Q$ . En combinant les deux principes, on obtient l'équation demandée, ainsi  $\left(\frac{dP_{a \rightarrow b}}{dT}\right) = \frac{\Delta_{a \rightarrow b} S}{\Delta_{a \rightarrow b} V}$ . **2.** Pour la transition vapeur-liquide,  $v_{vap} > v_{liq}$  et  $s_{vap} > s_{liq}$ , d'où  $\frac{dP}{dT} > 0$ . Même raisonnement pour la transition vapeur-solide. **3.** Dans tous les cas  $s_{liq} > s_{sol}$  et généralement la phase solide est plus dense que la phase liquide, d'où la pente positive pour le changement liquide solide. Mais pour l'eau  $v_{liq} < v_{sol}$ , d'où  $\frac{dP}{dT} < 0$ .

Ainsi, pour estimer la température de point éclair nous avons besoin de connaître le *LFL*. En effet, en combinant les équations 4 et 6, on obtient une expression de  $T_{FP}$  :  $T_{FP} = \frac{B}{\ln(LFL) - A}$ . Il est donc indispensable de connaître la *LFL* des composés étudiés, et par conséquent, de pouvoir l'estimer de manière fiable.

### 2.3.2 Pour la limite inférieure d'inflammabilité - LFL

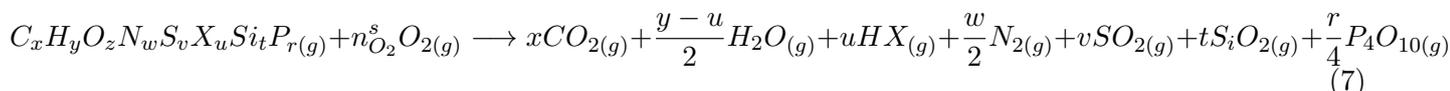
D'après l'équation 3, pour déterminer la *LFL* il faut pouvoir estimer  $n_{O_2}$ , cela revient à trouver l'équation de combustion qui a lieu en considérant une mole de combustible :



Pour estimer  $n_{O_2}$  il faut pouvoir équilibrer l'équation de combustion et donc connaître les produits de la réaction. Les produits formés ne seront pas les mêmes selon le nombre d'atomes d'halogènes  $u$  par rapport au nombre d'atomes d'hydrogènes  $y$ . Nous distinguerons deux cas : celui des molécules peu halogénées ( $u < y$ ) et celui des molécules fortement halogénées ( $u > y$ ).

**Molécules peu halogénées -  $u < y$  :** Dans ce cas, les produits formés sont : le dioxyde de carbone  $CO_2$ , l'eau  $H_2O$ , le diazote  $N_2$ , le dioxyde de soufre  $SO_2$ , le dioxyde de silicium  $SiO_2$ , le pentoxyde de phosphore  $P_4O_{10}$  et pour les halogènes, les acides halogénohydriques  $HX$  sont préférentiellement formés.

Ainsi, l'équation de combustion considérée s'écrit classiquement :



Dans ce cas, le nombre de moles d'eau formées, donné par  $\frac{y-u}{2}$ , est positif. Par ailleurs, le nombre de moles de dioxygène nécessaires à la combustion ( $n_{O_2}$ ) peut être exprimé en fonction du nombre de moles des différents produits de combustion comme suit :

$$n_{O_2} = x + \frac{y-u}{4} + v + t + \frac{5}{4}r - \frac{z}{2} \quad (8)$$

Exemple : Considérons le formiate de méthyle de formule brute  $C_2H_4O_2$ , souvent utilisé comme matière première de la synthèse organique, mais également dans la production de pesticides et solvants. L'équation de combustion s'écrit donc :  $C_2H_4O_2(g) + n_{O_2}O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(g)$ , ainsi  $n_{O_2} = 2 + \frac{4}{4} - \frac{2}{2} = 2$  moles, avec  $x = 2$ ,  $y = 4$  et  $z = 2$ .

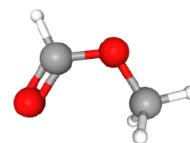
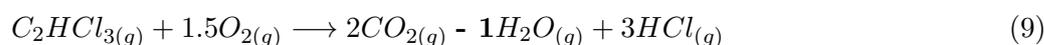


Figure 6 – Formiate de méthyle.

**Molécules fortement halogénées -  $u > y$  :** Dans ce cas, les produits de combustion supposés précédemment ne sont plus valides. Prenons l'exemple du trichloréthylène, dont la formule brute est  $C_2HCl_3$ . En utilisant l'équation 8, l'équation de combustion devient alors :



Nous remarquons qu'équilibrer l'équation de combustion selon la méthode précédente conduit à quantité de moles d'eau négative. Pour équilibrer correctement cette équation, il est donc nécessaire de considérer d'autres produits de combustion. Nous avons constaté que des produits tels que  $CX_4$ ,  $X_2$  ou encore  $COX_2$

peuvent se former. Cependant, nous avons aussi observé que les produits formés ne seront pas systématiquement les mêmes suivant le combustible considéré. Or le  $n_{O_2}$  qui nous intéresse au calcul de la  $LFL$  dépend directement des produits de combustion. Il devient donc indispensable de développer une méthode fiable pour déterminer les produits de combustion des molécules fortement halogénées.

Dans la partie 2.2.1 sur les hypothèses de travail, nous avons décomposé la réaction de combustion en trois transformations fictives, représentées sur le cycle thermo-chimique (Figure 4). La recherche de produits de combustion correspond à la première de ces transformations, au cours de laquelle la pression et la température sont considérées constantes. Dans ce cadre, le potentiel thermodynamique qui permet de décrire l'évolution et l'équilibre du système est l'enthalpie libre  $G$ . C'est pourquoi un programme s'appuyant sur la minimisation de l'enthalpie libre a été développé afin de déterminer la réaction de combustion d'intérêt.

### Application pédagogique

#### **Equilibre thermique et mécanique de deux sous-systèmes isolés** (Niveau PC)

On considère une enceinte dont les parois sont fixes et adiabatiques; elle contient deux gaz A et B séparés par une paroi imperméable. Dans l'état initial, la paroi est supposée fixe et adiabatique.

A l'instant  $t = 0$ , on la rend à la fois mobile sans frottement et diatherme.

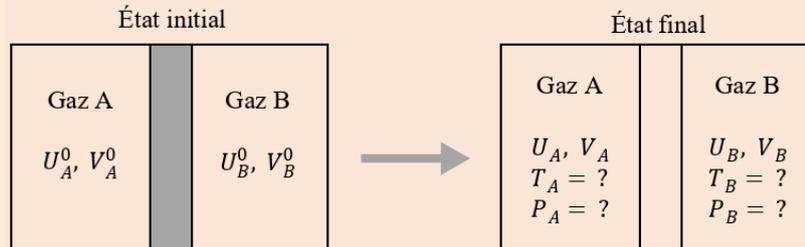


Figure 7 – Schéma du système

1. Quels sont les paramètres de contrôle du système constitué par le contenu de l'enceinte? Quel est le potentiel thermodynamique associé?
2. Écrire la différentielle de la fonction  $S(U, V; U_A, V_A)$ .
3. En déduire les deux conditions d'équilibre thermodynamique système.

**Éléments de réponse :** **1.** Paramètres de contrôle :  $U$  et  $V$ . Potentiel thermodynamique :  $S$ . **2.**  $S = S_A + S_B$ , écrire sa différentielle et utiliser l'identité thermodynamique pour exprimer  $dS_A$  et  $dS_B$ . En déduire  $dS(U, V; U_A, V_A) = (\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B})dU_A + (\frac{P_A}{T_A} - \frac{P_B}{T_B})dV_A$ . **3.** A l'équilibre, l'entropie est extrémale, d'où  $dS = 0$ . En déduire les propriétés du système dans l'état final :  $\frac{1}{T_A} = \frac{1}{T_B}$  et  $\frac{P_A}{T_A} = \frac{P_B}{T_B}$ .

Afin d'illustrer le fonctionnement de l'algorithme, prenons l'exemple du pentafluoroéthyl-méthyl-éther. Il s'agit d'une molécule fortement halogénée ( $u > y$ ), dont la formule brute est  $C_3H_3F_5O$ . L'objectif est d'estimer le nombre de moles de dioxygène ( $n_{O_2}$ ) réagissant avec une mole de combustible, permettant d'obtenir la réaction de combustion minimisant l'enthalpie libre : c'est cette réaction qui est considérée comme la réaction d'intérêt. Pour cela, l'algorithme calcule l'enthalpie libre pour différentes valeurs de  $n_{O_2}$ , compare les résultats, puis sélectionne la réaction correspondant au minimum d'enthalpie libre ( $\Delta_c G^\circ$ ).

Nous considérons que les produits de combustion susceptibles de se former lors de la combustion d'une mole de  $C_3H_3F_5O$  avec  $n_{O_2}$  moles de dioxygène sont les suivants :  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $HF$ ,  $CF_4$ ,  $COF_2$ ,  $F_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$  et  $O_2$ . Pour un  $n_{O_2}$  donné, le programme utilise une méthode combinatoire en générant toutes les réactions de combustion possibles à partir de ces produits, puis évalue l'enthalpie libre associée à chacune d'elles. La réaction retenue est celle qui minimise l'enthalpie libre ( $\Delta_c G^\circ$ ), et est donc considérée comme la plus thermodynamiquement favorable. Cette procédure est répétée pour différentes valeurs de  $n_{O_2}$ , comme illustré dans la Figure 8, pour  $n_{O_2} = 1.5, 1.75, 2$  mol.

En traçant les enthalpies libres des réactions en fonction de  $n_{O_2}$ , on obtient le graphique représenté en Figure 9.

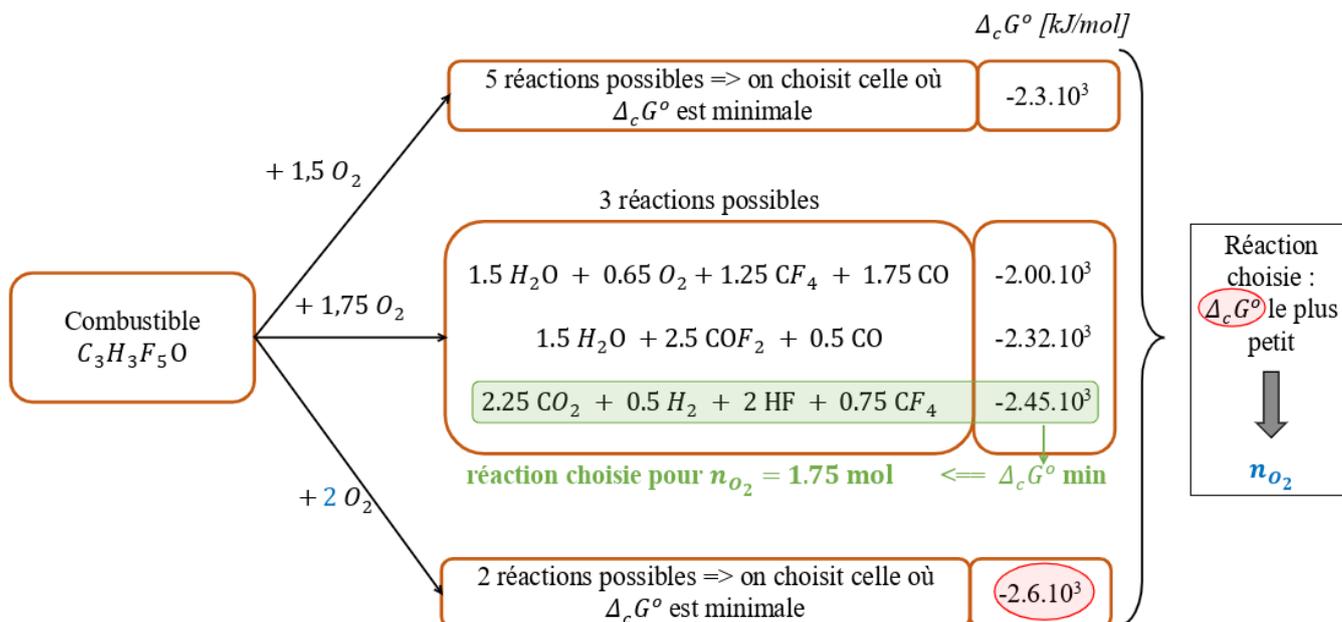


Figure 8 – Principe de fonctionnement de l'algorithme

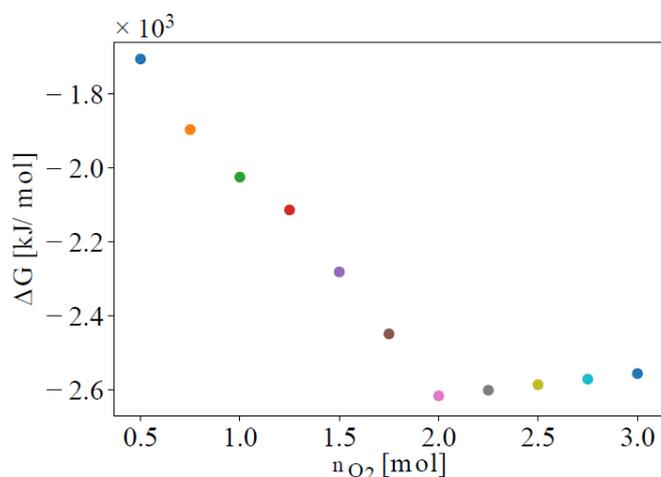


Figure 9 – Variation de l'enthalpie libre  $\Delta_c G^\circ$  pour la combustion du pentafluoroéthyle-méthyle-éther en fonction du  $n_{O_2}$ .

On observe que l'enthalpie libre décroît avec l'augmentation de  $n_{O_2}$  jusqu'à 2 moles, puis commence à croître au-delà de cette valeur. Cette évolution s'explique par la présence de dioxygène en excès : ce dernier est chauffé lors de la combustion, ce qui diminue le rendement de la réaction de combustion.

La valeur de  $n_{O_2}$  qui minimise l'enthalpie libre est ainsi de 2 moles. Ainsi, en utilisant l'équation 3 avec  $n_{O_2} = 2$  mol, il est possible d'estimer la *LFL* du composé considéré.

La méthode combinatoire développée permet, pour une valeur fixée de  $n_{O_2}$ , d'obtenir l'enthalpie libre correspondante ainsi que l'équation de combustion associée. Cette approche peut être transposée au domaine de la physique statistique, ce qui constitue l'objectif de l'application pédagogique suivante, pouvant être proposée dans le cadre d'un TIPE. Il s'agit alors, pour un système isolé (c'est-à-dire à énergie fixée), de calculer l'entropie statistique associée, donnée par  $S = -k_B \ln(\Omega)$ , où  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $\Omega$  le nombre de micro-états accessibles. La relation  $\frac{1}{T} = \frac{dS}{dE}$  permet alors d'en déduire la température du système.

### Application pédagogique

**TIPE : Proposer une méthode combinatoire pour étudier le paramagnétisme** (Niveau PC)

L'objectif serait de développer une méthode et un algorithme permettant d'étudier la température d'un système dans un premier cas, considéré comme isolé, et dans un second, en contact avec un thermostat. Un exemple de code est disponible à l'adresse suivante : [https://github.com/Macothi/These/blob/main/Application\\_TIPE.ipynb](https://github.com/Macothi/These/blob/main/Application_TIPE.ipynb)

On va s'intéresser au paramagnétisme en considérant un système de  $N$  atomes présentant  $2J + 1$  projections différentes d'un moment magnétique  $m_i$  selon un axe qui porte la direction d'un champ magnétique  $B$ .

L'énergie d'un atome  $i$  ayant une projection  $m_i$  est :  $E_i = -m_i \cdot B$ .

### 1. Système isolé :

- Par une méthode combinatoire répertorier tous les micro-états possibles du système, soit les  $(2J + 1)^N$  micro-états possibles.
- Calculer l'énergie de chaque micro-état et compter le nombre de micro-états pour chaque énergie.
- Pour chaque énergie, calculer l'entropie statistique et tracer l'entropie en fonction de l'énergie du système.
- La pente locale de la courbe étant l'inverse de l'entropie, en déduire la température en fonction de l'énergie.

### 2. Système thermostaté :

- Fixer la température du thermostat à l'une des températures calculées dans le cas du système isolé.
- Créer un grand nombre d'états, en tirant pour chaque état les énergies de chaque atome en utilisant la statistique de Boltzmann.
- Calculer l'énergie pour chaque état et tracer la distribution en énergie.
- Calculer la moyenne de la distribution en énergie et la comparer avec l'énergie du système isolé ayant pour température celle du thermostat.

**Estimation de la  $LFL$**  Finalement, que les molécules soient faiblement ou fortement halogénées, la méthode développée permet d'estimer le nombre de moles de dioxygène ( $n_{O_2}$ ). En utilisant l'équation 3, il est alors possible d'estimer la  $LFL$ . Toutefois, les valeurs simulées de  $LFL$  obtenues par cette approche présentent un écart systématique par rapport aux données expérimentales : elles sont généralement surestimées. Afin de corriger ce biais, un ajustement des  $LFL$  simulées a été réalisé à partir des valeurs expérimentales disponibles.

Les résultats de cette correction sont présentés sur la Figure 10 sous la forme d'un diagramme de parité, permettant d'évaluer la qualité de l'ajustement entre les valeurs simulées et expérimentales.

Cet ajustement a été effectué en considérant l'ensemble de la base de donnée pour finalement aboutir au modèle suivant :

$$LFL = \left( \alpha + \beta \frac{X}{X+H} \right) \frac{1}{1 + \frac{n_{O_2}}{0.21}} \quad (10)$$

Où  $\frac{X}{X+H}$  est un paramètre propre aux molécules halogénées. Les coefficients  $\alpha = 0.6$  et  $\beta = 0.2$  ont été obtenus par ajustement sur les données expérimentales.

Finalement, il est possible d'estimer la température de point éclair  $T_{FP}$  à partir de la  $LFL$  (équation 4). Cette dernière peut être estimée à l'aide du modèle développé précédemment (équation 10) à partir de la formule brute de la molécule.

Exemple : Avec le formiate de méthyle  $C_2H_4O_2$ , il est possible d'estimer sa  $LFL$  avec  $n_{O_2} = 2$  mol calculé précédemment telle que :  $LFL = \left( 0.6 + 0.2 \frac{0}{0+4} \right) \frac{1}{1 + \frac{2}{0.21}} = 5.7 \cdot 10^{-2}$ . Ainsi, si la fraction molaire du

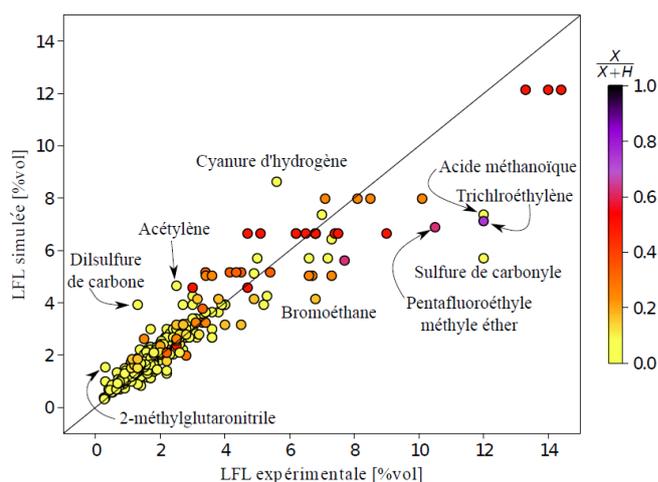


Figure 10 – Graphique de parité

formiate de méthyle est supérieure à  $5.7.10^{-2}$ , celui-ci est susceptible de s'enflammer.

En utilisant les équations 4 et l'équation d'Antoine, il est possible d'estimer la température de point éclair :  $T_{FP} = \frac{B}{A - \log_{10}(LFL)} - C = 265K$  avec  $A = 0.251$ ,  $B = 6.524$  et  $C = -278.54$  tabulés. **La température de point éclair du formiate de méthyle est inférieure à la température ambiante, cela signifie qu'il est susceptible de s'enflammer, il n'est donc pas pertinent de l'utiliser comme électrolyte de batterie.**

## 3 Expériences d'enseignement

### 3.1 Auprès d'étudiants

Lors de mon doctorat, j'ai eu l'opportunité de dispenser 30 heures d'enseignement auprès d'étudiants inscrits au DAEU B (Diplôme d'Accès aux Études Universitaires, option scientifique) à l'Université de Tours.

Dans le cadre de cette formation destinée à des adultes en reprise d'études, les étudiants devaient choisir deux disciplines parmi Physique, Chimie et SVT. J'ai ainsi travaillé avec un petit groupe de huit étudiants, ce qui a favorisé un accompagnement plus individualisé. J'étais en charge du module portant sur la mécanique du point, avec pour objectif de permettre aux étudiants de maîtriser les notions fondamentales de cette thématique au niveau terminale. Le groupe était très hétérogène, certains étudiants ayant arrêté leur scolarité en classe de terminale, tandis que d'autres avaient arrêtés en fin de collège.

Cette diversité de profils a rendu l'expérience particulièrement enrichissante d'un point de vue pédagogique. Elle m'a conduit à mettre en place des stratégies d'adaptation afin de répondre aux besoins variés des étudiants. Concrètement, chaque séance débutait par une activité introductive visant à aborder de manière concrète les notions à traiter. Cette phase était suivie d'un court exposé des notions fondamentales, incluant les concepts-clés et les formules à retenir. La majeure partie de la séance était ensuite consacrée à la résolution d'exercices, favorisant ainsi l'appropriation active des contenus par les étudiants. Pour cela, je préparais des feuilles d'exercices variés, allant du niveau basique à plus avancé, afin que chacun puisse progresser à son rythme. Le petit effectif m'a également permis de proposer un suivi personnalisé, en apportant une aide spécifique aux étudiants rencontrant des difficultés particulières.

### 3.2 Auprès d'élèves

Dans le cadre du Master de préparation à l'agrégation de l'Université de Bordeaux, j'ai réalisé un stage d'observation et de participation au sein d'une classe de terminale du lycée Montaigne. Ce stage s'est déroulé sur dix demi-journées, réparties entre des séances de cours, de travaux dirigés (TD) et de travaux pratiques (TP). Aux côtés de l'enseignante titulaire, j'ai pu interagir directement avec les élèves, notamment en répondant à leurs questions et en les accompagnant dans la compréhension des notions abordées. Cette expérience a été particulièrement enrichissante, car elle m'a permis de découvrir la gestion pédagogique d'une classe nombreuse — une trentaine d'élèves — et d'observer les dynamiques propres à un groupe important, ce qui contrastait fortement avec ma précédente expérience auprès d'un petit effectif.

## Conclusion

À l'issue de mon doctorat, j'ai choisi de m'orienter vers l'enseignement de la physique-chimie, car je trouve la transmission des savoirs particulièrement enrichissante. L'expérience d'enseignement que j'ai pu vivre au cours de ma thèse a renforcé mon envie d'enseigner. Par ailleurs, l'année de préparation à l'agrégation m'a permis de consolider mes connaissances en physique et en chimie, tout en développant des compétences didactiques essentielles pour transmettre ces notions à des élèves de niveaux variés.

Dans ce dossier, j'ai souhaité mettre en lumière les liens entre les thématiques abordées au cours de mon travail de recherche et celles présentes dans les programmes, illustrant ainsi la continuité entre la recherche scientifique et l'enseignement.