

# TABLE DES MATIERES

<b>NOTATIONS ET CONSTANTES .....</b>	<b>5</b>
Notations .....	5
Constantes fondamentales.....	6
Programme traité.....	6
Conventions typographiques .....	8
<b>1 - LE PREMIER PRINCIPE : SYSTEMES OUVERTS.....</b>	<b>9</b>
1.1. Le premier principe.....	9
1.1.1. Enoncé.....	9
1.1.2. Transferts thermiques, enthalpie .....	11
1.2. Les systèmes ouverts.....	12
1.2.1. Surface de contrôle .....	12
1.2.2. Débits de grandeurs extensives .....	13
1.2.3. Formulations intégrale et locale .....	15
<i>Justification de l'expression intégrale du débit .....</i>	<i>17</i>
<i>Divergence en coordonnées cylindriques et sphériques .....</i>	<i>19</i>
1.2.4. Applications .....	21
1.3. Ecoulement de fluides.....	22
1.3.1. Bilan enthalpique .....	22
1.3.2. Détente de Joule, Thomson .....	25
1.3.3. Equation de Bernoulli.....	26
1.3.4. Détente dans une tuyère.....	29
1.3.5. Traversée d'une turbine .....	32
1.4. Installations industrielles .....	33
1.4.1. Centrale hydraulique.....	33
<i>Benoît Fourneyron .....</i>	<i>33</i>
1.4.2. Les turbomoteurs .....	37
<b>Exercices du chapitre 1 .....</b>	<b>41</b>
<b>2 - LE SECOND PRINCIPE ET SES CONSEQUENCES .....</b>	<b>53</b>
2.1. Le second principe .....	53
2.1.1. Nécessité d'un principe d'évolution.....	53
2.1.2. Forme du principe d'évolution .....	54
2.1.3. Enoncés anciens du second principe .....	55

2.1.4. Principe du calcul .....	56
2.1.5. Cas des gaz parfaits .....	58
2.1.6. Applications.....	59
2.2. Interprétation statistique .....	62
2.2.1. Eléments de physique statistique.....	62
2.2.2. Evolution des macroétats.....	63
2.2.3. Entropie statistique .....	64
2.2.4. Exemple : Entropie d'un gaz .....	65
2.2.5. Température statistique.....	67
2.2.6. Entropie et changements d'état .....	69
2.2.7. Facteur de Boltzmann .....	70
2.3. Evolution des systèmes ouverts .....	72
2.3.1. Bilan entropique .....	72
2.3.2. Détente de Joule, Thomson .....	73
2.3.3. Approche classique de la notion d'efficacité .....	74
2.3.4. Nouvelle approche de la notion d'efficacité .....	76
<i>Rendement exergétique .....</i>	78
2.4. Potentiels thermodynamiques .....	82
2.4.1. Transformations de Legendre.....	82
<i>Principe général de transformation de Legendre .....</i>	83
2.4.2. Transformations monobares monothermes .....	85
2.4.3. Transformations spontanées monobares monothermes ...	86
2.4.4. Cas des gaz parfaits .....	87
<i>Entropie fonction de la température pour un gaz parfait .....</i>	88
<i>Enthalpie libre d'un mélange idéal de gaz parfaits .....</i>	88
<b>Exercices du chapitre 2 .....</b>	<b>91</b>
 <b>3 - SYSTEMES FERMES A COMPOSITION VARIABLE.....</b>	<b>99</b>
3.1. Grandeurs molaires partielles .....	99
3.1.1. Description des mélanges polyphasés .....	99
3.1.2. Grandeurs molaires partielles .....	100
3.1.3. Extensivité et théorème d'Euler .....	102
3.1.4. Identité de Gibbs-Duhem.....	104
<i>Pierre Duhem .....</i>	105
<i>Caractéristique des transformations isobares isothermes .....</i>	105
3.2. Activité.....	106
3.2.1. Potentiel chimique des gaz parfaits .....	106
3.2.2. Potentiel chimique des mélanges idéaux de gaz parfaits	107
<i>Mélange idéal et propriétés des éléments du mélange .....</i>	107
3.2.3. Potentiel chimique dans les phases condensées .....	109
3.2.4. Potentiel chimique dans les solutions diluées .....	110

<i>Solutions liquides idéales</i> .....	110
3.2.5. Récapitulation .....	112
3.3. Changement d'état des corps purs .....	114
3.3.1. Variance .....	114
<i>Cartographie du Tibet</i> .....	114
3.3.2. Diagramme d'équilibre ( $p, T$ ) .....	115
3.3.3. Condition d'évolution, condition d'équilibre .....	116
3.3.4. Relation de Clapeyron .....	117
<i>Formule de Dupré</i> .....	120
<b>Exercices du chapitre 3</b> .....	121
<b>4 - MELANGES BINAIRES</b> .....	<b>133</b>
4.1. Systèmes polyphasés.....	133
4.1.1. Condition d'équilibre d'un système polyphasé .....	133
4.1.2. Variance .....	134
<i>Equilibres rompus, équilibres incompatibles</i> .....	134
4.1.3. Exemples .....	137
4.1.4. Variance et facteurs effectifs d'équilibre .....	140
4.2. Diagramme binaire idéal.....	140
4.2.1. Mélanges binaires idéaux .....	140
4.2.2. Loi de Raoult .....	141
4.2.3. Diagramme binaire isotherme.....	142
4.2.4. Lecture et interprétation du diagramme binaire isotherme .....	145
4.2.5. Théorème des moments .....	147
4.2.6. Diagramme binaire isobare idéal.....	148
4.3. Mélanges binaires réels.....	152
4.3.1. Ecarts à l'idéalité .....	152
<i>Théorème de Gibbs-Konovalov</i> .....	154
4.3.2. Diagrammes binaires sans azéotrope.....	154
4.3.3. Diagrammes binaires avec azéotrope .....	155
<i>Miscibilité partielle ou nulle a l'état liquide</i> .....	158
<i>Diagrammes binaires solide-liquide</i> .....	159
<i>Propriétés colligatives</i> .....	160
<i>Cryométrie</i> .....	161
4.4. Applications des diagrammes binaires .....	162
4.4.1. Distillation simple.....	162
<i>Bouilleur de cru</i> .....	163
<i>Distillation sous pression réduite et effluents industriels</i> .....	164
4.4.2. Distillation fractionnée .....	166
4.4.3. Entraînement à la vapeur .....	168
<b>Exercices du chapitre 4</b> .....	171

<b>5 - LA REACTION CHIMIQUE.....</b>	<b>179</b>
5.1. Description des réactions chimiques .....	179
5.1.1. Stoechiométrie, avancement .....	179
5.1.2. Aspect cinétique, aspect thermodynamique .....	182
5.1.3. Variance .....	184
5.2. Grandeurs de réaction .....	186
5.2.1. Définitions .....	186
5.2.2. Grandeurs de réaction et variations des grandeurs thermodynamiques .....	187
5.3. Energie et enthalpie standard de réaction.....	190
5.3.1. Rappels.....	190
<i>Lien entre les chaleurs de réaction monobare et isochore .....</i>	191
5.3.2. Réaction de référence associée à une réaction réelle .....	192
5.3.3. Lecture des tables thermodynamiques.....	195
5.4. Enthalpie libre et entropie standard de réaction .....	197
5.4.1. Entropie d'une mole de méthane .....	197
5.4.2. Entropie standard de réaction .....	198
5.4.3. Enthalpie libre standard de réaction .....	199
5.4.4. Lecture des tables thermodynamiques.....	200
5.4.5. Etat d'un corps et entropie standard de réaction .....	201
5.5. Influence de la température sur les grandeurs standard de réaction .....	203
5.5.1. Rappel et relations de Kirchhoff .....	203
5.5.2. Relations de Gibbs-Helmholtz .....	207
<i>La relation de Gibbs-Helmholtz : un autre point de vue.....</i>	208
5.5.3. Approximation d'Ellingham.....	209
<i>Les exercices des chapitres 5 et 6 sont regroupés</i>	

<b>6 - AFFINITE CHIMIQUE ET DEPLACEMENT D'EQUILIBRES .....</b>	<b>211</b>
6.1. Affinité chimique et évolution.....	211
6.1.1. Définition .....	211
6.1.2. Critère d'évolution.....	212
6.2. Règle des phases de Gibbs.....	214
6.2.1. Condition générale d'équilibre .....	214
6.2.2. Règle des phases de Gibbs .....	215
6.2.3. Applications.....	216
6.3. Loi de Guldberg et Waage .....	218
6.3.1. Expression générale de l'affinité chimique .....	218
6.3.2. Constante thermodynamique d'équilibre .....	219
<i>Notations désuètes et dangereuses .....</i>	221

6.3.3. Expression de l'affinité chimique.....	221
6.4. Application de la loi de Guldberg et Waage .....	222
6.4.1. Expression des activités.....	222
6.4.2. Exemple : étude d'un équilibre monophasé .....	223
6.4.3. Exemple : Etude d'équilibres polyphasés .....	226
6.5. Influence de la température sur la constante d'équilibre .....	229
6.5.1. Température d'inversion.....	229
6.5.2. Relation de Van't Hoff .....	230
6.5.3. Application .....	231
6.6. Généralités sur le déplacement d'équilibre .....	232
6.6.1. Rôle de la variance.....	232
6.6.2. Méthode d'étude .....	235
6.7. Déplacement d'équilibre par variation de la température .....	236
6.7.1. Variation de l'affinité .....	236
6.7.2. Conséquences .....	236
6.7.3. Exemples.....	237
6.8. Déplacement d'équilibre par variation de la pression .....	237
6.8.1. Variation de l'affinité .....	237
6.8.2. Conséquences .....	238
6.8.3. Exemples.....	239
6.9. Déplacement d'équilibre par variation isotherme d'un composant inerte .....	240
6.9.1. Remarque préliminaire .....	240
6.9.2 Ajout à volume fixé .....	240
6.9.3. Ajout à pression fixée .....	241
6.10. Déplacement d'équilibre par variation isotherme d'un réactif ou d'un produit.....	242
6.10.1. Cas d'une phase condensée .....	242
6.10.2. Cas d'une solution .....	242
6.10.3. Variation d'un gaz à ( $T, V$ ) fixés .....	244
6.10.4. Variation d'un gaz à ( $T, p$ ) fixées.....	245
6.11. Conclusion : déplacement d'équilibres .....	247
6.11.1. Perturbation non infinitésimale .....	247
6.11.2. Loi de modération.....	248
<b>Exercices des chapitres 5 et 6.....</b>	<b>249</b>
<b>7 - OXYDO-REDUCTION EN PHASE SECHE.....</b>	<b>259</b>
7.1. Diagrammes d'Ellingham .....	259
7.1.1. Rappels.....	259
7.1.2. Conventions .....	261

7.1.3. Construction.....	262
7.1.4. Changements d'état .....	263
7.1.5. Le cas du carbone et des oxydes de carbone .....	266
7.1.6. Allure générale d'un diagramme d'Ellingham.....	268
7.2. Prévision des réactions d'oxydo-reduction .....	268
7.2.1. Extension de la signification du diagramme d'Ellingham	268
7.2.2. Domaines du diagramme d'Ellingham .....	270
7.2.3. Règle du $\gamma$ .....	272
7.2.4. Cas du carbone et des oxydes de carbone .....	276
7.2.5. Corrosion par le dioxygène .....	278
7.2.6. Tampon dioxygène .....	281
7.2.7. Principes de la métallurgie .....	281
<b>Exercices du chapitre 7 .....</b>	<b>283</b>
<b>8 - OXYDO-REDUCTION EN PHASE HUMIDE.....</b>	<b>289</b>
8.1. Réactions électrochimiques .....	289
8.1.1. Introduction .....	289
8.1.2. Définitions .....	290
8.1.3. Différence de potentiel interfaciale .....	292
8.1.4. Affinité électrochimique.....	293
8.1.5. Potentiels électrochimiques .....	295
8.1.6. Expression de la tension interfaciale .....	296
8.1.7. Loi de Nernst .....	298
8.1.8. Potentiels rédox .....	299
8.1.9. Grandeurs thermodynamiques et électrochimiques .....	301
8.2. Diagrammes de Pourbaix .....	303
8.2.1. Objet et conventions d'étude .....	303
8.2.2. Signification des diagrammes de Pourbaix .....	305
8.2.3. Construction des diagrammes de Pourbaix .....	307
8.2.4. Le diagramme de Pourbaix du fer .....	309
8.2.5. Le diagramme de Pourbaix du zinc .....	313
8.3. Electrolyse.....	315
8.3.1. Electrolyse .....	315
8.3.2. Courant d'électrolyse.....	316
8.3.3. Systèmes lents et systèmes rapides.....	317
<b>Exercices du chapitre 8 .....</b>	<b>319</b>
<b>9 - LE ZINC .....</b>	<b>331</b>
9.1. L'élément zinc.....	331
9.1.1. Présentation de l'élément.....	331

9.1.2. Propriétés chimiques.....	331
9.1.3. Importance industrielle .....	332
<i>Environnement et pollution</i> .....	333
9.1.4. Industrie du zinc à l'état oxydé .....	333
9.1.5. La production de zinc .....	334
9.2. Pyrométauxurgie du zinc .....	335
9.2.1. Principe .....	335
9.2.2. Réalisation .....	336
9.3. Hydrométauxurgie du zinc .....	340
9.3.1. Principe .....	340
9.3.2. Grillage de la blende.....	340
9.3.3. Lixiviation et hydrolyse.....	341
9.3.4. Purification .....	342
9.3.5. Electrolyse .....	343
9.4. Corrosion et passivation .....	344
<i>Histoire des métaux</i> .....	344
9.4.1. La corrosion des métaux.....	344
9.4.2. Passivation et protection électrochimique contre la corrosion .....	345
<b>Exercices du chapitre 9</b> .....	347
<b>10 - DESCRIPTION DES TRANSFERTS THERMIQUES.....</b>	<b>355</b>
10.1. Historique de la thermodynamique.....	355
<i>Chaleur et transfert thermique</i> .....	355
10.2. Rappels d'électromagnétisme .....	357
10.2.1. Rayonnement .....	357
10.2.2. Vecteur de Poynting .....	358
10.2.3. Densité volumique d'énergie.....	361
<i>Dissipation de puissance électromagnétique dans la matière</i> .....	364
10.2.4. Pression de radiation.....	365
10.3. Les différents types de transferts thermiques .....	366
10.3.1. Le rayonnement .....	366
10.3.2. La conduction .....	368
10.3.3. La convection.....	369
10.4. Bilans thermiques .....	371
10.4.1. Principe .....	371
10.4.2. Conduction.....	371
10.4.3. Convection.....	375
10.4.4. Convection et conduction.....	375
10.4.5. Rayonnement .....	376
10.4.6. Situation « complète » .....	378

10.4.7. Apport ou dissipation d'énergie en volume .....	379
<i>Les exercices des chapitres 10 et 11 sont regroupés</i>	
<b>11 - CONDUCTION, CONVECTION .....</b>	<b>381</b>
11.1. Loi de Fourier .....	381
11.1.1. Enoncé .....	381
11.1.2. Analogies .....	384
11.1.3. Equation d'évolution de la température .....	385
<i>Expressions utiles du laplacien</i> .....	389
11.2. Régime stationnaire .....	389
11.2.1. Résistance thermique .....	389
11.2.2. Généralisation .....	391
11.2.3. Associations .....	392
11.2.4. Géométries cylindrique et sphérique .....	393
11.3. Convection et transferts thermiques de surface.....	395
11.3.1. Ecoulement de fluides et transport énergétique .....	395
<i>Viscosité et nombre de Reynolds</i> .....	396
11.3.2. Transfert thermique à travers la couche limite.....	398
11.3.2. Coefficient de transfert thermique pariétal .....	400
11.4. Régimes transitoires.....	401
11.4.1. Généralités .....	401
11.4.2. Exemple .....	403
11.4.3. Transformation de Fourier.....	404
11.5. Régimes forcés .....	407
11.5.1. Ondes thermiques .....	407
11.5.2. Température de contact .....	410
<b>Exercices des chapitres 10 et 11 .....</b>	<b>415</b>
<b>12 - RAYONNEMENT THERMIQUE.....</b>	<b>439</b>
12.1. Rayonnement et milieux matériels .....	439
12.1.1. Définitions .....	439
12.1.2. Corps noir, corps gris .....	441
12.2. Loi de Planck .....	442
12.2.1. Densité spectrale d'énergie du rayonnement .....	442
12.2.2. Aspect historique : densité spectrale de modes du rayonnement.....	442
12.2.3. Coefficients d'Einstein .....	446
<i>Lasers et Maser</i> .....	448
12.2.4. Equilibre thermique du rayonnement .....	449
<i>Interprétation de la loi de Planck</i> .....	451
12.2.5. Puissance rayonnée .....	452

12.2.6. Emetteurs thermiques réels.....	454
12.3. Conséquences de la loi de Planck.....	455
12.3.1. Densité spectrale de puissance rayonnée .....	455
12.3.2. Loi du déplacement de Wien .....	456
<i>Température de couleur</i> .....	457
12.3.3. Loi de Stefan-Boltzmann.....	458
<i>La photographie en infrarouge</i> .....	459
<i>Pression de radiation et loi de Stefan-Boltzmann</i> .....	460
<i>Le rayonnement de fond cosmologique</i> .....	462
12.4. Bilans énergétiques .....	462
12.4.1. Effet de serre .....	462
<i>Effet de serre et évolution du climat</i> .....	466
12.4.2. Coefficient de convection dû au rayonnement.....	467
<i>Méthode d'Ingenhousz pour la mesure des conductivités thermiques</i> .....	470
<b>Exercices du chapitre 12.....</b>	<b>471</b>

