



Boucif BELHACHEMI

**Cours, exercices
et problèmes résolus
de thermodynamique
chimique**

Office des Publications Universitaires

SOMMAIRE

CHAPITRE I: Notions fondamentales de thermodynamique

1. DEFINITIONS	1
1.1. Système	1
1.2. Milieu extérieur ou environnement	1
1.3. Paroi	1
1.4. Phase	1
1.5. Paramètres (variables) d'état	1
1.6. Variance (nombre de degrés de liberté)	2
1.7. Fonctions d'état	2
2. TRAVAIL EN THERMODYNAMIQUE	2
2.1. Travail d'un processus réversible	3

CHAPITRE II: Premier principe de la thermodynamique

1. PRINCIPE ZERO	7
2. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	8
2.1. Application du premier principe de la thermodynamique aux réactions chimiques: thermochimie	9
2.1.1. Chaleur de réaction à volume constant et chaleur de réaction à pression constante	9
2-1-2. Méthodes de détermination de la chaleur de réaction	10

CHAPITRE III: Exercices et problèmes résolus se rapportant aux chapitres I et II	33
---	----

CHAPITRE IV : Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

1. L'ENTROPIE	61
2. ENONCE DU SECOND PRINCIPE.....	64
3. CALCULS DE LA VARIATION D'ENTROPIE.....	65
3-1. Au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait.....	65
3-2. Au cours d'un changement d'état.....	66
3-3. Au cours d'un chauffage (refroidissement) d'un corps.....	66
3-3-1. A pression constante.....	66
3-3-2. A volume constant.....	66
3-4. Au cours d'un processus adiabatique.....	66
3-5. Au cours d'un mélange isotherme.....	66
4. APPLICATION : CALCULS DE ΔS	67
5. LE TROISIEME PRINCIPE OU PRINCIPE DE NERNST.....	71
6. LA SIGNIFICATION PHYSIQUE DE L'ENTROPIE.....	73
7. EVOLUTION D'UN SYSTEME NON ISOLE.....	74
7-1. Evolution isotherme à volume constant-l'énergie libre "F".....	74
7-2. Evolution isotherme à pression constante- L'enthalpie libre.....	76
7-3. Application aux réactions chimiques.....	77
7-3-1. Exercices d'application.....	78

CHAPITRE V: Description thermodynamique d'une phase fermée pure

1-VARIANCE-EQUATION D'ETAT OU EQUATION CARACTERISTIQUE.....	83
2. COEFFICIENTS THERMODYNAMIQUES THERMOELASTIQUES.....	84
3. CALCUL DE ΔY (VARIATION D'UNE FONCTION D'ETAT Y)	

3. DIAGRAMME DE PHASES P-T D'UN CORPS PUR (SANS EXISTENCE DE VARIÉTÉS POLYMORPHIQUES).....	139
3-1. Description du diagramme de phases	141
3-2. Transformations isobares, isothermes	142
3-2-1. Transformations isobares	142
3-2-2. Transformations isothermes	144
3-2-3. Détermination du point critique	148

CHAPITRE VIII: Description PVT des gaz réels

1. LE FACTEUR DE COMPRESSIBILITÉ Z	153
2. EQUATIONS D'ETAT SOUS FORME DU VIRIEL	155
2.1. Température de BOYLE:	157
2.2. Mélanges de gaz réels	158
3. EQUATIONS D'ETAT EMPIRIQUES	159
3.1. Equation de VAN DER WAALS	159
3.2. Equations de REDLICH-KWONG	160
3.3. L'application des équations de VAN DER WAALS et de REDLICH-KWONG aux mélanges	160
3.4. Equation de BEATTIE -BRIDGEMAN	160
3.5. Equation de BERTHELOT	162
3.6. Les équations réduites et lois des états correspondants	162
3.6.1. L'équation réduite de VAN DER WAALS	163
3.6.2. L'équation réduite de BERTHELOT	165
4. FONCTIONS RESIDUELLES DES GAZ REELS	168
4.1. Détermination des fonctions résiduelles:	168
4.1.1. Premier exemple: Détermination de l'entropie résiduelle	169
4.1.2. Deuxième exemple: Détermination de l'enthalpie résiduelle	170
4.1.3. Troisième exemple: Détermination de l'énergie interne résiduelle du gaz de VAN DER WAALS	171

4.2. Concept de l'état standard du gaz	173
4.3. Calcul des propriétés thermodynamiques des gaz réels à partir des concepts de l'état standard et des fonctions résiduelles.....	173
5. EXPANSION DU GAZ REEL.....	176
5.1. Expérience de JOULE	176
5.2. Expérience de JOULE -THOMSON	178
5.2.1. Inversion de l'effet JOULE - THOMSON: Température d'inversion.....	180
5.2.2. Courbe d'inversion.....	182
6. FUGACITE DES GAZ REELS	183
6.1. Enthalpie libre d'un gaz parfait à température constante.....	184
6.2. Enthalpie libre du gaz réel à température constante.....	184
6.3. Détermination de la fugacité f ou du coefficient de fugacité γ	185
CHAPITRE IX: Exercices et problèmes résolus se rapportant aux chapitres VII et VIII.....	189
BIBLIOGRAPHIE.....	221
Appendice 1.....	223
Appendice 2.....	225
Appendice 3.....	227
Appendice 4.....	229
Appendice 5.....	231
Appendice 6.....	233
Appendice 7.....	235