

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

M. CHABANEL

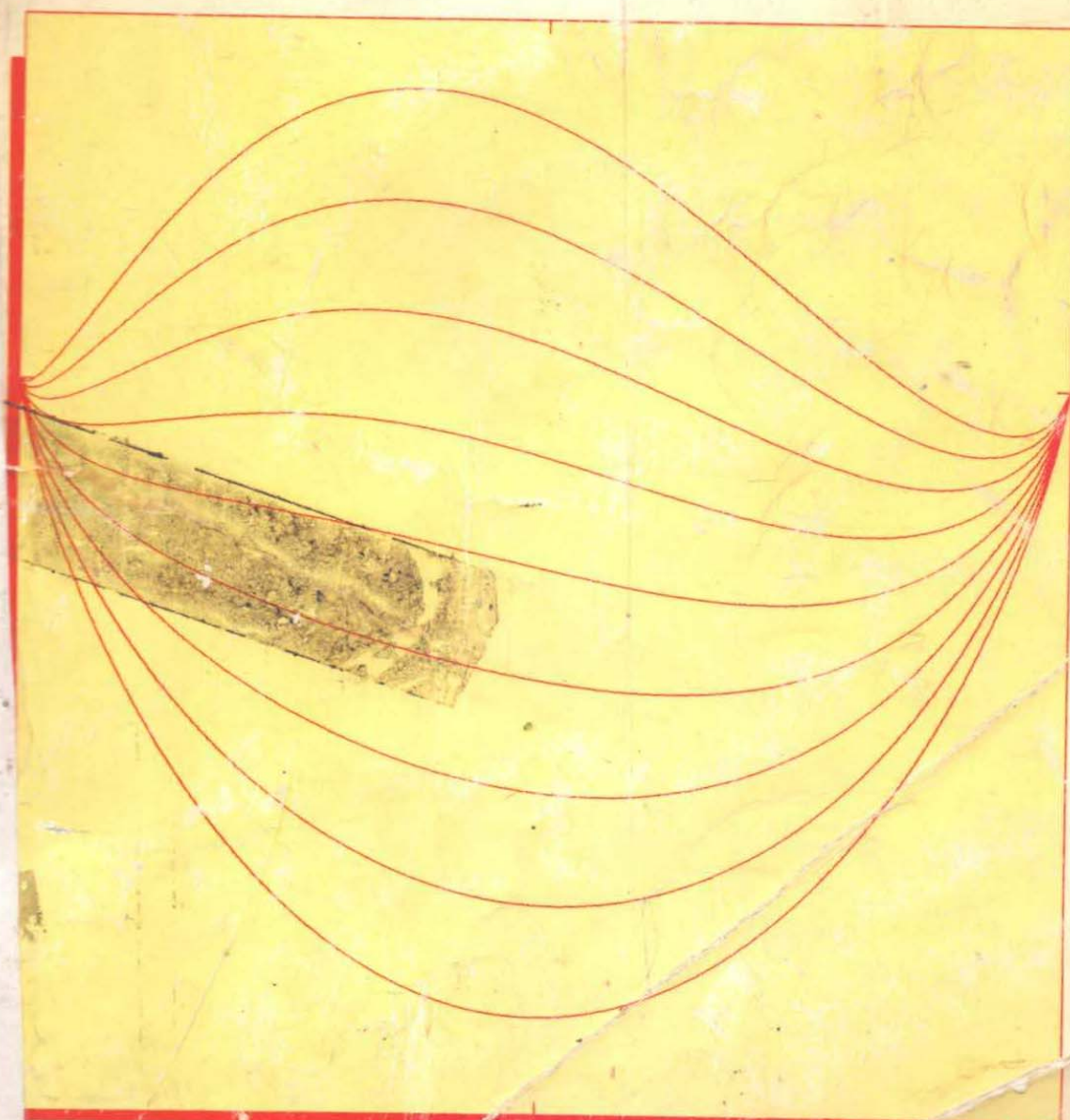


TABLE DES MATIÈRES

PREFACE	5
INTRODUCTION	7
CONSTANTES ET NOTATIONS	9
• CHAPITRE I	
ÉNERGIE ET ÉQUATIONS D'ÉTAT	15
1 - NOTIONS GÉNÉRALES	15
1.1. - Les systèmes thermodynamiques	15
1.2. - L'équilibre thermique	16
1.3. - Les fonctions d'état	16
1.4. - Les processus thermodynamiques	17
1.5. - Processus réversible	18
2 - FONCTIONS D'ÉTAT ÉNERGIE ET ENTHALPIE	19
2.1. - Le premier principe	19
2.2. - Travail des forces de pression. Enthalpie	19
2.3. - Variation d'énergie au cours d'un processus réversible	20
3 - ÉQUATION D'ÉTAT ET ÉCHELLE DE TEMPÉRATURE	22
3.1. - Équation d'état	22
3.2. - Échelle de température	22
4 - THÉORIE CINÉTIQUE DU GAZ PARFAIT	23
4.1. - Définition thermodynamique du gaz parfait	23
4.2. - Modèle moléculaire de gaz parfait	23
4.3. - Pression et vitesse quadratique moyenne	24
4.4. - Énergie interne d'un gaz monoatomique	25
4.5. - Le gaz parfait de molécules polyatomiques rigides	26
5 - L'ÉNERGIE DE VIBRATION DES MOLÉCULES POLYATOMIQUES	27
5.1. - L'approximation classique	27
5.2. - Vibration des molécules diatomiques	29
5.3. - Vibrations des molécules polyatomiques	—
6 - LES FONCTIONS D'ÉTAT DANS LES CONDITIONS STANDARD	30
6.1. - Définition des conditions standard	30
6.2. - Grandeur thermodynamique de réaction	31
6.3. - Grandeur standard de formation	32
7 - LES ENTHALPIES DE RÉACTION	32
7.1. - Écart entre enthalpie et énergie de réaction	33
7.2. - Détermination expérimentale des enthalpies de formation	—
8 - CAPACITÉS CALORIFIQUES ET ENTHALPIES DE RÉACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	33
8.1. - Les capacités calorifiques	35
8.2. - Enthalpies de réaction en fonction de la température	—
8.3. - Capacités calorifiques déduites de la théorie cinétique des gaz	35
8.4. - Capacité calorifique des solides et des liquides	37
9 - INTERPRÉTATION MOLÉCULAIRE DE LA VARIATION DES ÉNERGIES ET DES ENTHALPIES DE RÉACTION EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	38

10 - ÉNERGIES D'ATOMISATION ET ÉNERGIES DE LIAISON	40
11 - LES FORCES INTERMOLECULAIRES	41
11.1. - Les forces de Van der Waals	41
11.2. - Les interactions spécifiques	43
12 - ÉTUDE DES GAZ RÉELS	44
12.1. - Faibles écarts à la perfection: équation du viriel	44
12.2. - Forces intermoléculaires et équation d'état: équation de Van der Waals	45
12.3. - Existence de l'équilibre liquide-vapeur	47
12.4. - Les équations d'état sous forme réduite	49
EXERCICES	51

• CHAPITRE II	
ENTROPIE ET SPONTANÉITÉ	55
1 - ÉTAT DE DÉGRADATION D'UN SYSTÈME	55
1.1. - Évolution et dégradation	55
1.2. - Relation de l'entropie avec le travail, la chaleur et la température	55
2 - LE SECOND PRINCIPE ET L'ENTROPIE	57
2.1. - Énoncé du second principe	57
2.2. - Principe du calcul de l'entropie	57
2.3. - Loi du travail maximum	58
2.4. - Chaleur et entropie	59
3 - CALCUL DE LA VARIATION D'ENTROPIE DANS QUELQUES PROCESSUS IMPORTANTS	59
3.1. - Transfert de la chaleur	60
3.2. - Vaporisation et autres changements d'état	61
3.3. - Détente isotherme d'un gaz parfait	61
4 - ENTROPIE ET RENDEMENT DES MACHINES THERMIQUES	63
4.1. - Rendement d'un moteur thermique fonctionnant entre deux sources	63
4.2. - Exemple de cycle: cycle de Carnot	63
5 - ENTROPIE DE MELANGE DES GAZ PARFAITS	64
6 - INTERPRÉTATION STATISTIQUE DE L'ENTROPIE	65
7 - PRINCIPE DE NERNST ET CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES	67
7.1. - Exemple de calcul de variation d'entropie entre un état ordonné et un état désordonné	67
7.2. - Principe de Nernst (ou troisième principe)	68
7.3. - Terme entropique résiduel des cristaux imparfaits à 0 K	69
8 - CALCUL DES ENTROPIES ABSOLUES STANDARD	70
8.1. - Les entropies standard	70
8.2. - Détermination des entropies absolues standard	71
8.3. - Ordre de grandeur des entropies absolues des corps purs	72
EXERCICES	74

• CHAPITRE III

POTENTIEL CHIMIQUE ET ÉQUILIBRE	77
1 - ÉQUILIBRE ET SPONTANÉITÉ DES RÉACTIONS	77
1.1. - Condition de réversibilité	77
1.2. - Condition de spontanéité	78
2 - DÉFINITION DE L'ÉNERGIE LIBRE ET DE L'ENTHALPIE LIBRE	79
2.1. - Utilité d'une nouvelle fonction d'état	79
2.2. - Changement de variables naturelles	79
2.3. - Application aux fonctions déduites de l'énergie	79
3 - ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE DES CORPS PURS	80
3.1. - Signification du potentiel chimique	80
3.2. - Les enthalpies libres standard	81
3.3. - L'enthalpie libre en fonction de la pression	81
4 - LES ENTHALPIES LIBRES DE RÉACTION	82
4.1. - Variable d'avancement d'une réaction	82
4.2. - Grandeur thermodynamique de réaction	83
4.3. - Enthalpie libre de réaction	83
5 - PRÉVISION DU SENS DES RÉACTIONS DANS LES CONDITIONS STANDARD	84
5.1. - Rôle des conditions standard	84
5.2. - Les facteurs énergétiques et entropiques	84
6 - LA LOI D'ACTION DE MASSE POUR LES GAZ PARFAITS ET LES CORPS PURS A L'ÉTAT CONDENSÉ	86
7 - RELATION DE GIBBS-HELMOLTZ	87
8 - TABULATION ET INTERPOLATION DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	88
9 - ÉQUILIBRE ENTRE PHASES	90
9.1. - Potentiels chimiques dans des phases en équilibre	90
9.2. - Équilibre de changement d'état du corps pur: relation de Clapeyron	90
10 - FUGACITÉ DES GAZ RÉELS	93
10.1. - Définition de la fugacité	93
10.2. - Calcul de la fugacité	94
10.3. - Intérêt de la variable fugacité	95
10.4. - Exemple d'application	95
10.5. - La fugacité en coordonnées réduites	96
10.6. - Variation de la fugacité en fonction de T et p	96
11 - FUGACITÉS ET LOI D'ACTION DE MASSE	97
11.1. - Formulation générale	97
11.2. - Cas limite des gaz parfaits	98
11.3. - Règle de Lewis et Randall et application	98
12 - LA RÈGLE DES PHASES	99
12.1. - Énoncé de la règle des phases	99
12.2. - Conditions d'application	100
EXERCICES	100

• CHAPITRE IV

MOLÉCULES ET THERMODYNAMIQUE	105
1 - NOTIONS MATHÉMATIQUES	105
1.1. - Probabilité thermodynamique	105
1.2. - Formule de Stirling	105
1.3. - Distribution la plus probable	106
2 - LES STATISTIQUES QUANTIQUES	107
2.1. - Définitions	107
2.2. - Particules localisées ou non localisées	108
2.3. - Les statistiques de Fermi-Dirac et de Bose-Einstein du gaz parfait	108
3 - CALCUL DE LA PROBABILITÉ THERMODYNAMIQUE D'UNE DISTRIBUTION	109
3.1. - La distribution la plus probable	109
3.2. - Calcul de la probabilité thermodynamique dans la statistique de Maxwell-Boltzman	109
4 - RECHERCHE DE LA DISTRIBUTION LA PLUS PROBABLE	110
4.1. - Relations de conservation	110
4.2. - Méthode des multiplicateurs de Lagrange	111
4.3. - Applications à la recherche du maximum de la probabilité thermodynamique	112
5 - SOMMES D'ÉTATS ET FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	112
5.1. - Définition de la somme d'états et population des niveaux	112
5.2. - Calcul de l'énergie	113
5.3. - Calcul de l'entropie	113
5.4. - Calcul de l'enthalpie libre	114
5.5. - Les constantes d'équilibre	114
6 - SÉPARATION DES SOMMES D'ÉTATS CORRESPONDANT AUX DIFFÉRENTS DEGRÉS DE LIBERTÉ DE LA MOLÉCULE	115
7 - CALCUL DE LA SOMME D'ÉTATS DE TRANSLATION	116
8 - TEMPÉRATURE CARACTÉRISTIQUE DES DIFFÉRENTS DEGRÉS DE LIBERTÉ	118
8.1. - Notion de température caractéristique	118
8.2. - Ordre de grandeur des températures caractéristiques	119
9 - CALCUL DES SOMMES D'ÉTATS DES MOUVEMENTS INTERNES	120
9.1. - Somme d'états de rotation	120
9.2. - Somme d'états de vibration	122
9.3. - Somme d'états électronique	123
9.4. - Notions sur la rotation interne	124
10 - APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE STATISTIQUE À DES RÉACTIONS CHIMIQUES	125
10.1. - Détermination de l'énergie de dissociation de la molécule F_2	125
10.2. - Calcul de la constante de l'équilibre d'échange entre H_2 , D_2 et HD	126
11 - DISTRIBUTION DES VITESSES DES PARTICULES D'UN GAZ	129
11.1. - Densité d'états	129
11.2. - Distribution des vitesses	130
11.3. - Grandeurs caractéristiques de la distribution	131
EXERCICES	132

10 - FORCES DE VAN DER WAALS ET SOLUTIONS NON ASSOCIÉES	168
10.1. - Les interactions non spécifiques (Forces de Van der Waals)	169
10.2. - Le modèle cellulaire des liquides	170
10.3. - Le modèle des solutions régulières	171
10.4. - Définition et étude thermodynamique des solutions régulières	173
10.5. - Autres modèles de solutions non associées	174
11 - LA MISCIBILITÉ PARTIELLE	175
11.1. - La règle des moments	175
11.2. - Critère de stabilité des solutions	176
11.3. - Exemple des solutions régulières	177
11.4. - Miscibilité partielle et pression de vapeur	178
12 - SOLUTIONS ASSOCIÉES	179
12.1. - Liaison hydrogène	179
12.2. - Liaisons de solvation	181
12.3. - Conséquences thermodynamiques des interactions spécifiques	181
13 - NOTIONS SUR LA DISTILLATION	182
13.1. - Position du problème	182
13.2. - Distillation d'un mélange binaire idéal	183
13.3. - Les colonnes à distiller	184
13.4. - L'azéotropisme	186
13.5. - Miscibilité partielle ou nulle	187
EXERCICES	188

• CHAPITRE VI	
SOLUTIONS IONIQUES	191
1 - L'ÉTAT IONIQUE	191
1.1. - Les composés ioniques purs	191
1.2. - Les composés ioniques en solution	192
1.3. - Interactions ioniques et concept d'acido-basicité de Lewis	192
2 - SOLVANTS IONISANTS	193
2.1. - Basicité et Acidité	193
2.2. - Autres propriétés déterminant le pouvoir ionisant	196
3 - THERMODYNAMIQUE DES ÉLECTROLYTES EN SOLUTION DILUÉE	196
3.1. - Loi de Henry pour les électrolytes 1-1	196
3.2. - Grandeurs moyennes	197
4 - LES PILES	198
4.1. - Les conventions	198
4.2. - Étude thermodynamique	199
4.3. - Potentiel d'électrode	201
5 - APPLICATION DES ÉLECTRODES AUX MESURES D'ACTIVITÉ PAR DIFFÉRENTS TYPES D'ÉLECTRODES	202
5.1. - Méthode de calcul des potentiels d'électrode	202
5.2. - Électrode à hydrogène: mesure de pH	203

5.3. - Électrodes métal-cation (ou du premier type)	204
5.4. - Électrodes métal-sel peu soluble (ou du deuxième type)	205
5.5. - Électrode à système redox homogène (ou du troisième type, ou d'oxydo-réduction)	206
5.6. - L'électrode de verre	206
6 - F.E.M. DES PILES ET GRANDEURS THERMODYNAMIQUES	207
6.1. - Expression générale de la f.e.m. d'une pile	207
6.2. - Cas d'un équilibre	207
6.3. - Grandeurs thermodynamiques des réactions	207
7 - ÉTUDE D'UN EXEMPLE DE MESURE DE F.E.M. STANDARD ET DE COEFFICIENTS D'ACTIVITÉ	208
8 - APPLICATION DES F.E.M. DE PILES À LA PRÉVISION DU SENS DES RÉACTIONS	209
8.1. - Principe	209
8.2. - Rôle du pH	210
8.3. - Les limites dues au solvant	211
9 - RÉACTIONS D'OXYDO-RÉDUCTION UTILISABLES DANS LES DOSAGES	213
9.1. - Étude d'un exemple	213
9.2. - Critère pour qu'une réaction soit pratiquement totale	213
9.3. - Les dosages par oxydo-réduction	214
10 - NOTIONS SUR LA THÉORIE DES ÉLECTROLYTES	215
10.1. - Comparaison entre les écarts à l'idéalité dans les solution moléculaires et dans les solutions ioniques	215
10.2. - Principe de la théorie de Debye et Hückel	217
10.3. - Extension de la théorie de Debye et Hückel	219
10.4. - Coefficients d'activité et effets de sel	220
10.5. - Coefficients d'activité dans les mélanges d'électrolytes et détermination du produit ionique de l'eau	221
EXERCICES	223

. PROGRAMMES BASIC	227
1 - UTILISATION DES PROGRAMMES	227
2 - PROGRAMMES GÉNÉRAUX APPLIQUÉS À DES PROBLÈMES THERMODYNAMIQUES	228
2.1. - Régression linéaire (REGLIN/BAS)	228
2.2. - Régression polynomiale (REGPOL/BAS)	228
2.3. - Résolution des équations $F(x)$ par dichotomie (RAC/BAS)	229
3 - CALCUL DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES DES COMPOSÉS ET DES RÉACTIONS CHIMIQUES (THREACT/BAS)	229
4 - COMPLÉMENT MATHÉMATIQUE SUR L'INTERPOLATION	230
5 - PROGRAMMES ET ESSAIS	232

• APPENDICE	245
1 - TRANSFORMATIONS PARTICULIÈRES DU GAZ PARFAIT	245
2 - RELATIONS MATHÉMATIQUES ENTRE DÉRIVÉES PARTIELLES	246
2.1. - Relation entre dérivées partielles de variables liées	246
2.2. - Changement de variables dans une fonction	247
2.3. - Condition pour qu'une expression différentielle soit une différentielle totale	247
3 - APPLICATION DES RELATIONS DIFFÉRENTIELLES AUX FONCTIONS THERMODYNAMIQUES	247
3.1. - Relations de Maxwell et entropie	248
3.2. - Équations d'état thermodynamiques: Énergie et enthalpie	248
3.3. - Les capacités calorifiques en fonction de la pression	249
3.4. - La détente isenthalpique de Joule-Thomson	250
 • TABLES	 251
TABLE I.1 Composés minéraux	251
TABLE I.1 (suite)	252
TABLE I.2 Composés organiques	253
TABLE I.3 Ions et molécules en solution aqueuse	253
TABLE II.1 Éléments	254
TABLE II.2 Composés minéraux solides ou liquides	255
TABLE II.3 Composés minéraux gazeux	256
TABLE II.4 Composés organiques gazeux	257
 • CORRIGÉS	 259
Chapitre I	259
Chapitre II	260
Chapitre III	262
Chapitre IV	264
Chapitre V	265
Chapitre VI	268
 • INDEX ALPHABÉTIQUE	 271
 • BIBLIOGRAPHIE	 275