

M. KARAPÉTIANTZ

THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE



TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	11
Chapitre premier. INTRODUCTION	13
§ 1. Objectif et méthode en thermodynamique	13
§ 2. Notions et définitions fondamentales	15
1. Systèmes et leur classification	15
2. Paramètres thermodynamiques	16
3. Travail et chaleur	20
4. Transformations réversibles et irréversibles	21
5. Relations mathématiques liant les paramètres d'état	26
§ 3. Termes et notations utilisés	30
Chapitre II. LE PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	33
§ 1. Enoncé du premier principe	33
1. Cycles fermés	33
2. Cycles ouverts. Energie interne	34
§ 2. Enthalpie	39
Chapitre III. EFFETS THERMIQUES ET CAPACITÉS CALORIFIQUES	43
§ 1. Loi de Hess	43
§ 2. Effets thermiques standards	47
§ 3. Quelques méthodes de calcul des effets thermiques	51
1. Chaleurs de formation	52
2. Chaleurs de combustion	55
3. Calcul comparatif des effets thermiques	56
§ 4. Capacité calorifique	57
1. Capacité calorifique lors des différentes transformations	57
2. Relation entre la capacité calorifique et la température	60
3. Quelques régularités	69
§ 5. Variation de l'effet thermique en fonction de la température	71
1. Equation de Kirchhoff	71
2. Equation $\Delta H = \varphi(T)$ sous la forme définitive	75
3. Bilan thermique	81
Chapitre IV. LE SECOND PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE	84
§ 1. Enoncé du second principe	84
1. Cycle de Carnot	85

2. Echelle thermodynamique des températures	88
3. Impossibilité du moteur à mouvement perpétuel	89
§ 2. Entropie	92
1. Variation d'entropie dans les transformations réversibles	92
2. Variation d'entropie dans les transformations irréversibles	94
3. Variation d'entropie comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations	95
4. Relation entre l'entropie et les autres paramètres thermodynamiques et quelques relations entre les fonctions dérivées	99
§ 3. Argumentation du second principe	102
1. Probabilité thermodynamique d'un état	102
2. Espace des phases	102
3. Liaison de l'entropie avec la probabilité thermodynamique	104
4. Fluctuations	106
5. Inconsistance de la « théorie de la mort thermique » de l'Univers	108
Chapitre V. POTENTIELS THERMODYNAMIQUES ET CHIMIQUE ET CONDITIONS GÉNÉRALES D'ÉQUILIBRE	110
§ 1. Potentiels thermodynamiques	110
1. Variation de potentiel thermodynamique comme critère d'équilibre et de spontanéité des transformations	114
2. Différentes relations thermodynamiques	117
§ 2. Fonctions caractéristiques	117
§ 3. Potentiel chimique	123
§ 4. Conditions générales d'équilibre	126
1. Equilibres stable et instable	127
2. Coexistence d'équilibre des phases. Règle des phases de Gibbs	129
3. Principe de déplacement de l'équilibre	134
Chapitre VI. SYSTÈMES HOMOGENES UNITAIRES	136
§ 1. Gaz parfait	136
§ 2. Equations d'état du gaz réel	143
§ 3. Fugacité	151
1. Etat standard	153
2. Fugacité en fonction de la température	155
3. Méthodes de calcul de la fugacité	156
§ 4. Laminage	160
§ 5. Calcul des propriétés des gaz d'après les données expérimentales	167
1. Calcul d'après les dépendances $P - V - T$ et $C_P = \varphi(T)$	168
2. Calcul d'après la relation $C_P = \varphi(P, T)$ ou $H = \varphi(P, T)$ et $V_{T'} = \varphi(P)$	176
3. Calcul d'après μ et C_P	176
4. Influence de la pression sur l'effet thermique de la réaction	177
§ 6. Méthode généralisée du calcul de quelques propriétés des gaz et des liquides sous pression	178
1. Gaz	178
2. Liquides	190
Chapitre VII. SYSTÈMES HÉTÉROGENES UNITAIRES	196
§ 1. Relation entre la température et la pression lors de la coexistence des phases	196

	1. Equation de Clausius-Clapeyron	196
	2. Relations approchées	200
§ 2.	Méthodes de calcul comparatif de la pression de la vapeur saturante en fonction de la température	205
	1. Méthode de redressement	208
	2. Méthode de comparaison des points d'ébullition du corps considéré et du corps standard aux mêmes pressions de vapeurs	209
	3. Méthode de comparaison de la pression de vapeurs des différents corps à la même température d'ébullition	211
	4. Méthode de comparaison de la pression des vapeurs des différents corps aux températures d'ébullition réduites égales	213
§ 3.	Etat critique	213
§ 4.	Capacités calorifiques des phases coexistantes et chaleurs des transformations de phase	221
	1. Capacité calorifique des phases coexistantes	221
	2. Chaleurs des transformations de phase	224
§ 5.	Influence de la pression générale sur la pression de vapeur saturante	235
§ 6.	Influence de la courbure de la surface sur la pression de vapeur saturante	238
§ 7.	Transformations de phase de second ordre	239
	Chapitre VIII. SOLUTIONS	241
§ 1.	Notions et définitions fondamentales	241
§ 2.	Grandeurs molaires partielles	244
	1. Equations fondamentales	247
	2. Méthodes de calcul	250
§ 3.	Capacités calorifiques et enthalpies des solutions	253
	1. Chaleurs molaires partielles	253
	2. Enthalpies molaires partielles	255
§ 4.	Solutions idéales	261
§ 5.	Solutions infiniment diluées	267
	1. Grandeurs molaires partielles	268
	2. Loi de Henry	270
	Chapitre IX. ÉQUILIBRE SOLUTION BINAIRE — CONSTITUANT PUR	274
§ 1.	Relation entre la température et la concentration	274
	1. Equilibre solution — constituant cristallin	276
	2. Analyse des diagrammes de solubilité	281
	3. Equilibre solution — gaz	293
§ 2.	Relation entre la pression et la concentration	295
	1. Equilibre solution — constituant cristallin	296
	2. Equilibre solution — gaz	297
§ 3.	Equilibre mélange gazeux — constituant pur	306
§ 4.	Influence du degré de dispersion sur la solubilité	307
	Chapitre X. ÉQUILIBRE SOLUTION — SOLUTION DANS LES MÉLANGES BINAIRES	308
§ 1.	Equilibre liquide — gaz pour les liquides entièrement miscibles aux basses pressions	308
	1. Solution idéale — mélange de gaz parfaits	308

2. Solution non idéale — mélange de gaz parfaits	312
3. Séparation des constituants de la solution	321
§ 2. Equilibre liquide — gaz pour les liquides entièrement miscibles aux hautes pressions	323
1. Phénomènes critiques	330
§ 3. Equilibre dans les systèmes comportant des liquides à solubilité limitée	338
1. Equilibre liquide — gaz	338
2. Equilibre liquide — liquide	340
3. Equilibre gaz — gaz	342
§ 4. Equilibre liquide — gaz pour des liquides non miscibles	344
 Chapitre XI. ÉQUILIBRE DANS LES SYSTÈMES TERNAIRES ET QUATERNAIRES	
§ 1. Mode de représentation de la composition	348
1. Systèmes ternaires	348
2. Systèmes quaternaires	350
§ 2. Equilibre liquide — phase solide dans les systèmes ternaires	352
1. Corps qui ne forment pas de combinaisons	352
2. Corps formant des combinaisons	356
3. Isothermes des solutions aqueuses de deux sels monoioniques	357
§ 3. Solubilité mutuelle de trois liquides	375
§ 4. Equilibre liquide — gaz dans les systèmes ternaires	381
1. Isotherme	381
2. Isobare	382
§ 5. Répartition du soluté entre deux liquides non miscibles	383
§ 6. Systèmes quaternaires	386
1. Solution de trois sels avec ion commun	386
2. Solution des sels hétéroioniques (paires réciproques)	394
 Chapitre XII. ACTIVITÉS	
§ 1. Notions et définitions fondamentales	398
§ 2. Méthodes de calcul des activités	403
1. Non-électrolytes	403
2. Electrolytes	408
 Chapitre XIII. CONSTANTE DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE ET VARIA- TION DE L'ÉNERGIE DE GIBBS	
§ 1. Introduction	418
§ 2. Détermination de ΔG d'après la force électromotrice	421
§ 3. Liaison entre la variation d'énergie de Gibbs et la constante d'équi- libre	426
§ 4. Influence de la température sur la constante d'équilibre	429
1. Intégration approchée	431
2. Intégration exacte	435
§ 5. Calcul indirect de l'équilibre	441
1. Energies de Gibbs standards	441
2. Calcul de la constante d'équilibre	447
§ 6. Equilibre chimique et loi thermique	449

1. Réactions dans les systèmes condensés	449
2. Equations $\Delta H = \varphi(T)$ et $\Delta G = \varphi(T)$ pour les systèmes condensés	453
3. Réactions gazeuses et hétérogènes	457
§ 7. Calcul de l'équilibre d'après les valeurs absolues de l'entropie	465
1. Valeurs absolues de l'entropie	465
2. Calcul de l'équilibre	490
3. Méthodes approchées de calcul de l'équilibre d'après les données standards	493
Chapitre XIV. TRANSFORMATION D'ÉQUILIBRE	504
§ 1. Sens du processus	504
§ 2. Calcul de la transformation d'équilibre	512
1. Réactions dans la phase gazeuse	514
2. Réactions dans les solutions	516
3. Réactions hétérogènes	518
4. Réactions électrochimiques	521
§ 3. Influence des différents facteurs sur le degré d'évolution de la réaction	524
1. Température	525
2. Pression	528
3. Présence du gaz inerte	531
4. Relation entre les réactifs	532
5. Changement de grandeur de la surface	533
6. Type de réaction	534
§ 4. Equilibre dans les systèmes chimiques complexes	535
§ 5. Les sources d'erreurs lors du calcul de l'équilibre	543
1. Erreurs dues à l'inexactitude des données expérimentales	543
2. Erreurs liées à l'interprétation des données expérimentales	544
§ 6. Degrés théorique et pratique de l'évolution de la réaction	546
Chapitre XV. PRINCIPES DU CALCUL QUANTIQUE STATISTIQUE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES ET DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE D'APRÈS LES DONNÉES SPECTROSCOPIQUES	548
§ 1. Introduction	548
§ 2. Propriétés thermodynamiques des gaz liées aux degrés de liberté de translation	552
§ 3. Propriétés thermodynamiques des gaz liées aux degrés de liberté intramoléculaires	555
1. Somme des états de rotation	556
2. Somme des états de vibration	562
3. Somme des états électronique	564
4. Spin nucléaire	566
5. Effet isotopique	566
§ 4. Calcul de l'équilibre chimique	569
Bibliographie	576
Appendices	592
Index	630