

H. Lemarchand, F. Guyot, L. Jousset, L. Jullien

Thermodynamique de la chimie

L'enseignement de la thermodynamique implique des choix malaisés entre les différents concepts de base comme l'entropie, la température, la chaleur, ... Toute présentation cohérente de cet enseignement se doit de sélectionner, parmi ces concepts, un nombre minimum d'entre eux considérés comme fondamentaux et définis de manière axiomatique, les autres s'en déduisant logiquement. Bien que cet ouvrage soit tourné essentiellement vers les applications de la thermodynamique à la chimie, un soin tout particulier a été apporté à la cohérence de la présentation de ces concepts de base et, d'une façon générale, à l'amélioration de la compréhension des raisonnements d'usage courant en thermodynamique chimique.

Cette démarche explicative s'appuie sur un choix délibéré : faire du concept de processus élémentaire, familier en chimie, le concept fondamental pour comprendre l'évolution d'un système macroscopique (composé d'un très grand nombre de particules). La thermodynamique est ainsi présentée comme décrivant à l'échelle macroscopique l'ensemble des états dynamiques qu'un système peut parcourir. Le concept d'état s'identifie à l'ensemble minimum des grandeurs macroscopiques nécessaires pour préciser les propriétés instantanées et prévoir les propriétés ultérieures. À l'intérieur de l'espace de tous ces états, les états d'équilibre n'en constituent qu'une famille particulière. C'est dans ce cadre conceptuel très large, incluant la description des états hors d'équilibre, que sont présentés les principes fondamentaux.

Les applications de ces principes fondamentaux sont traités avec le même souci de rigueur dans le classement et l'explication des phénomènes étudiés. Sont soulignées en particulier quelques idées indispensables à la bonne compréhension de ces phénomènes :

- la disparité souvent très importante des temps caractéristiques d'évolution des différents processus ;
- "de l'équilibre local" ;
- les lois cinétiques ;
- La distinction parfois subtile entre ces deux modèles ;

L'ouvrage pour débutant peut ignorer toute notion thermodynamique intuitive qu'il aurait déjà rencontrée. Le lecteur averti, invité à repenser les concepts thermodynamiques, trouvera l'enrichissement parfois inattendu de l'enseignant qui prend plaisir à faire comprendre.

ISBN 2 7056 6246 4



9 782705 662462

240 F 36,58 €

HERMANN  ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS

Thermodynamique de la chimie

**Hervé Lemarchand, François Guyot,
Laurent Jousset, Ludovic Jullien**

COLLECTION ENSEIGNEMENT DES SCIENCES

HERMANN  **ÉDITEURS DES SCIENCES ET DES ARTS**

Table des matières

Table des matières	i
Avant-propos	vii
I Bases axiomatiques de la thermodynamique	
I. Description d'un système thermodynamique	1
1. Système	1
2. États et variables	1
3. Processus	2
4. Grandeurs conservatives	7
5. Grandeurs extensives et intensives	8
6. Processus élémentaires	9
7. Avancement d'un processus élémentaire	13
8. Grandeurs conservatives extensives et variables internes	16
Grandeurs invariantes au cours de l'évolution d'un système isolé	20
II. Premier et deuxième principe de la thermodynamique	25
1. Premier principe	25
2. Deuxième principe	28
3. Commentaires relatifs aux deux principes	30
3.1. Entropie, désordre et information superflue	30
3.2. Entropie d'un système mécanique	31
3.3. Fonctions d'état U et S	32
III. États d'équilibre	35
1. Définition	35

2. Variables intensives	38
2.1. Température	39
2.2. Pression	41
2.3. Potentiel chimique	43
2.4. Généralisation, échange de plusieurs grandeurs extensives	45
3. Équation d'état	46
Modélisation des phénomènes de transport dans l'approximation de l'équilibre local	48
IV. Contraintes extérieures et potentiels thermodynamiques	51
1. Notion de réservoir ou de source	52
2. Potentiels thermodynamiques	55
3. Variables d'évolution sous contraintes thermodynamiques	59
3.1. Choix des variables	59
3.2. Relation de Gibbs-Duhem	60
3.3. Règle des phases	62
4. Processus quasistatiques	63
V. Chaleur, travail, flux d'énergie chimique	67
1. Formes d'échange d'énergie	67
2. Modélisation de transformations particulières	68
3. Expressions des principes de la thermodynamique	73
3.1. Premier principe	73
3.2. Deuxième principe	75
Corrélation entre les effets exercés sur deux variables distinctes par le même processus d'échange	78
Modélisation du processus de compression d'un ressort par détente d'un gaz	79
VI. Modélisation des processus dissipatifs	81
1. Processus chimiques	81
1.1. Variables naturelles	81
1.2. Hypothèse de l'équilibre incomplet	83
1.3. Conditions d'équilibre	84
1.4. Grandeurs de réaction	86
2. Processus de changement de phase	92
3. Processus chimiques et de changement de phase au sein du même système	95
4. Autres processus dissipatifs	96

II Potentiel chimique et équation d'état	99
VII. Coefficients thermoélastiques et calorimétriques	101
1. Introduction	101
2. Volume des systèmes non réactifs, coefficients thermoélastiques	105
2.1. Définitions	105
2.2. Dépendance des coefficients thermoélastiques en pression et température	106
2.3. Notion de pression thermique	108
2.4. Coefficients thermoélastiques et équations d'état des gaz	109
2.5. Volume des phases condensées	124
3. Enthalpies et entropies des systèmes thermodynamiques, coefficients calorimétriques	134
3.1. Définitions	134
3.2. Relations entre coefficients calorimétriques et thermoélastiques	136
3.3. Capacités calorifiques des corps purs	143
3.4. Enthalpies	150
3.5. Entropies	151
VIII. Potentiel chimique d'un constituant dans un mélange	155
1. Notions de constituant, de mélange, de solution	155
2. Mesures de la composition	156
3. Grandeurs molaires partielles d'un constituant dans un mélange	158
3.1. Exemples	158
3.2. Relations communes aux grandeurs molaires partielles	159
3.3. Détermination expérimentale des grandeurs molaires partielles	161
4. Expression du potentiel chimique dans les mélanges idéaux et les solutions idéales	166
4.1. Argument préliminaire, cas des solutions infiniment diluées	166
4.2. Expressions des potentiels chimiques des constituants dans un mélange parfait de gaz parfaits	167
4.3. Approche statistique des mélanges parfaits et des solutions infiniment diluées	172
4.4. Systèmes de référence des mélanges	177
4.5. Systèmes idéaux	178

5. Expressions du potentiel chimique dans les mélanges et solutions réels	181
5.1. Définition des grandeurs d'excès	181
5.2. Activité, coefficient d'activité	182
5.3. Étude de quelques mélanges réels	184
III Thermodynamique des processus chimiques	193
IX. Modèles d'approche de l'équilibre chimique	195
1. Modèle de transformation chimique, équation-bilan	196
2. Détermination de l'état d'équilibre final	199
3. Loi de l'équilibre chimique	201
4. État d'équilibre d'un système homogène	203
5. Évolution d'un système soumis à une transformation chimique modélisée par un processus unique à température et pression constantes	205
5.1. Système homogène	206
5.2. Système hétérogène	209
6. Classes de problèmes traités	213
Des équilibres homogènes aux équilibres hétérogènes, l'exemple de l'agrégation	215
X. Variation des grandeurs thermodynamiques	231
1. Présentation générale	231
1.1. Évolution à température et pression constantes	231
1.2. Autres conditions d'évolution	232
2. Évolution d'un système homogène subissant une transformation chimique modélisée par un processus unique à température et pression constantes	233
2.1. Variation de l'enthalpie libre et de l'affinité chimique du système	234
2.2. Variation de l'enthalpie du système	236
2.3. Variation de l'entropie du système	237
3. Évolution d'un système hétérogène subissant une transformation modélisée par un processus unique à température et pression constantes	238
3.1. Changement de phase d'un corps pur	238
3.2. Système hétérogène soumis à une transformation chimique	247

Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique, stabilité cinétique	249
XI. Déplacement d'un équilibre chimique	263
1. Position du problème	263
2. Influence d'une modification de la température et de la pression sur un système fermé	264
2.1. Modification de température à pression constante	266
2.2. Variation de pression à température constante . .	268
3. Influence d'une modification de la composition d'un système ouvert	269
3.1. Addition d'un constituant en phase condensée pure à température et pression constantes	270
3.2. Addition d'un constituant gazeux à température et volume constants	271
3.3. Addition d'un constituant gazeux à température et pression constantes	272
XII. Diagrammes de phase	275
1. Diagramme de phase du corps pur	275
1.1. Lignes d'équilibre de phase et domaines de stabilité	275
1.2. Points triples	279
1.3. Points critiques	283
1.4. Notion de pression de vapeur saturante	285
2. Étude des systèmes polyphasés	286
2.1. Équilibres entre phases pures et mélanges	286
2.2. Changements de phase entre mélanges	299
XIII. Grandeurs étalons et grandeurs standard de réaction	333
1. Grandeurs étalons de réaction	333
1.1. Utilité et définitions	333
1.2. Systèmes de référence d'utilisation courante	335
1.3. Enthalpies libres étalons, constantes d'équilibre . .	347
1.4. Entropies, enthalpies et énergies internes étalons de réaction	348
1.5. Volumes étalons de réaction	350
1.6. Dépendance des constantes d'équilibre en pression et température	351
2. Détermination pratique des grandeurs étalons de réaction	353
2.1. Données expérimentales sur les corps purs et les solutés infiniment dilués	353
2.2. Méthodes d'obtention de grandeurs molaires étalons	353
2.3. Indétermination des grandeurs molaires énergétiques	354

2.4. Grandeurs étalons de formation	356
3. Construction de bases de données thermodynamiques, grandeurs standard de réaction	364
3.1. Principe et définitions	364
3.2. Remarques sur les grandeurs standard des gaz . .	367
4. Utilisation de données thermodynamiques	370
4.1. Détermination pratique de grandeurs étalons et de grandeurs standard de réaction	370
4.2. Détermination pratique de l'équilibre chimique .	380
Bases statistiques de la thermodynamique	401
1. Caractère aléatoire de l'évolution macroscopique . . .	401
1.1. Description probabiliste	401
1.2. Origine de l'irréversibilité	403
2. Interprétation statistique des grandeurs entropiques et énergétiques	406
2.1. Évolution vers l'équilibre, entropie	406
2.2. Distributions d'équilibre	406
2.3. Répartition d'équilibre d'un système de particules indépendantes	410
Liste des symboles	415
Index	421