



Jean-Noël Foussard
Edmond Julien
Stéphane Mathé
Hubert Debellefontaine

Thermodynamique

Applications aux systèmes
physicochimiques

◆ **Cours et exercices
corrigés**

▶ Licences 2 et 3,
Master

▶ Classes prépas

▶ Écoles d'ingénieurs

DUNOD

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	1
Chapitre 1. Description des systèmes physicochimiques	3
1.1 Notions générales	3
1.1.1 La notion de solution	3
1.1.2 Les variables de composition	4
1.2 Les grandeurs molaires partielles	6
1.2.1 Grandeurs non conservatives	6
1.2.2 Définition des grandeurs molaires partielles	8
1.2.3 La relation de Gibbs – Duhem	9
1.2.4 Grandeur de mélange et grandeur molaire apparente	11
1.2.5 Détermination des grandeurs molaires partielles	12
1.2.6 Application aux enthalpies de dissolution	16
Exercices	18
Solutions	24
Chapitre 2. Potentiel chimique et fugacité	39
2.1 Définition et propriétés	39
2.1.1 Relations de définition du potentiel chimique	39
2.1.2 La relation de Gibbs – Duhem	42
2.1.3 Influence des facteurs physiques	42
2.2 Fugacité et activité d'un fluide réel pur	43
2.2.1 Potentiel chimique d'un gaz parfait pur	43
2.2.2 Fugacité d'un fluide réel pur et coefficient de fugacité	44
2.2.3 Expression de la fugacité à partir des fonctions d'état explicites en pression	50
2.2.4 Activité et états de référence	52
2.2.5 Équilibre multi-phases d'un corps pur et fugacité	54

des matières

2.2.6	Expressions de la fugacité d'un corps pur en phase liquide	57
2.2.7	Influence de la température sur la fugacité	59
2.3	Thermodynamique des solutions	61
2.3.1	Potentiel chimique et mélange idéal de gaz parfaits	61
2.3.2	Fugacité et activité d'un constituant en solution non idéale	62
2.3.3	Expression de la fugacité à partir des fonctions d'état explicites en pression	68
2.3.4	Équilibre multi-phases d'un mélange de constituants et fugacité	72
2.3.5	Expression de la fugacité d'un constituant en phase liquide	78
2.3.6	Influence de la pression et de la température	78
2.3.7	Grandeurs de mélange et activité	79
2.3.8	La règle des phases	81
	Exercices	82
	Solutions	86
	Annexe	96
Chapitre 3.	Les solutions réelles	101
3.1	Le concept de solution idéale	101
3.1.1	Caractéristiques physiques d'une solution idéale	101
3.1.2	Définition d'une solution idéale. Loi de Lewis – Randall	102
3.1.3	Propriétés d'une solution idéale	103
3.2	Les solutions liquides réelles non électrolytiques	105
3.2.1	Solutions liquides réelles et écarts à l'idéalité	105
3.2.2	Les solutions liquides diluées – loi de Henry	106
3.2.3	Extension du concept de solution liquide idéale	109
3.2.4	Expressions de la fugacité et de l'activité d'un constituant en solution liquide	113
3.3	La notion de coefficient d'activité	115
3.3.1	Les grandeurs d'excès	115
3.3.2	Définition des coefficients d'activité	116
3.3.3	Expression des coefficients d'activité à T et P fixées et valeurs limites	117
3.4	Détermination des coefficients d'activité	122
3.4.1	Coefficients d'activité et relation de Gibbs – Duhem	122
3.4.2	Cohérence des données	124
3.4.3	Modélisation de coefficients d'activité	127

3.5	Caractérisation d'un équilibre liquide-vapeur	130
3.5.1	Traitement classique d'un équilibre liquide-vapeur	131
3.5.2	Traitement d'un équilibre liquide-vapeur par équation d'état	132
	Exercices	133
	Solutions	137
Chapitre 4. Grandeurs de réaction		153
4.1	Notions préliminaires	153
4.1.1	La notion de schéma réactionnel	153
4.1.2	La notion d'avancement de réaction	155
4.1.3	La notion d'état standard	158
4.1.4	Conditions d'étude des échanges énergétiques liés aux réactions chimiques	160
4.2	Bases de la thermochimie	161
4.2.1	Grandeurs de réaction	161
4.2.2	Réaction isotherme et isobare – enthalpie de réaction	165
4.2.3	Réaction isotherme et isochore – énergie interne de réaction	168
4.2.4	Relation entre énergie interne idéale de réaction et enthalpie standard de réaction	171
4.2.5	Entropie de réaction	172
4.2.6	Influence de la température sur les grandeurs de réaction – lois de Kirchhoff	176
4.3	Détermination des grandeurs de réaction	180
4.3.1	Enthalpie standard de formation d'un composé	181
4.3.2	Combinaison de réactions – loi de Hess	182
4.3.3	Entropie dans l'état standard et entropie standard de formation	185
4.4	Exemples particuliers d'application	185
4.4.1	Énergie de liaison covalente	185
4.4.2	Énergie réticulaire d'un cristal ionique	187
	Exercices	188
	Solutions	194
Chapitre 5. Les équilibres chimiques		207
5.1	La loi d'action de masse	207
5.1.1	La notion d'état d'équilibre chimique	207
5.1.2	Enthalpie libre de réaction et enthalpie libre standard de réaction	209
5.1.3	La loi de Guldberg et Waage	211

Table des matières

5.1.4	La loi de Van't Hoff	212
5.1.5	Calcul d'une constante d'équilibre	213
5.2	Application aux divers équilibres	216
5.2.1	Équilibres chimiques homogènes en phase gazeuse	216
5.2.2	Équilibres chimiques homogènes en phase condensée	218
5.2.3	Équilibres chimiques hétérogènes	222
5.2.4	Équilibres chimiques simultanés	223
5.2.5	Cas particulier des équilibres physiques	224
5.2.6	Règle des phases et équilibres chimiques	228
5.3	Déplacement d'un équilibre chimique	230
5.3.1	La loi de modération de Le Chatelier	231
5.3.2	Équations générales du déplacement des équilibres	232
5.3.3	Application à l'étude de l'influence des facteurs de l'équilibre	235
	Exercices	243
	Solutions	250
	Bibliographie	265
	Index	267

SCIENCES SUP

Jean-Noël Foussard ■ Edmond Julien
Stéphane Mathé ■ Hubert Debellefontaine

Thermodynamique

Applications aux systèmes physicochimiques

Cet ouvrage aborde les phénomènes de mélange de constituants répartis dans plusieurs phases en équilibre, où des réactions chimiques peuvent se produire. Ainsi, il s'intéresse aux fondements des procédés des industries chimiques, biotechnologiques et pharmaceutiques, mais aussi à de nombreuses situations de la vie courante.

Ce cours est un exposé clair et précis, illustré de 40 exercices originaux choisis pour leur valeur pédagogique et illustrant, pour la plupart, des cas concrets et familiers. S'adressant à un public qui a déjà appréhendé les bases de la thermodynamique, il est aussi exhaustif que possible, toutefois un soin particulier est apporté à la lisibilité pour dégager les notions essentielles.

Thèmes abordés : Description des systèmes physicochimiques. Grandeurs molaires partielles. Potentiel chimique et fugacité. Calcul des coefficients de fugacité. Activité. Loi de Lewis – Randall. Loi de Henry. Coefficients d'activité. Modèles de coefficients d'activité. Écriture des équilibres liquide-vapeur. Loi de Raoult. Thermochimie. Avancement d'une réaction. États standard. Enthalpie de réaction. Loi de Hess. Entropie de réaction. Enthalpie libre de réaction. Constante d'équilibre. Quotient réactionnel d'une réaction. Description des divers équilibres. Loi de Le Chatelier. Équations générales du déplacement des équilibres chimiques.

Retrouvez
aussì



1711146
ISBN 978-2-10-072132-0



- MATHÉMATIQUES
- PHYSIQUE
- CHIMIE
- SCIENCES DE L'INGÉNIEUR
- INFORMATIQUE
- SCIENCES DE LA VIE
- SCIENCES DE LA TERRE

Jean-Noël Foussard

est maître de conférences à l'INSA de Toulouse.

Edmond Julien

est anciennement maître de conférences à l'INSA de Toulouse.

Stéphane

est professeur à l'INSA de T

Hubert Debellefontaine

est professeur à l'INSA de T



DUNOD
dunod.com