

Table des Matières

Introduction	8
Constantes et Notations	11
Formulaire	16
Chapitre 1 - Thermodynamique générale	
1. Définitions	18
1. 1. Systèmes thermodynamiques	18
1. 2. Variables d'état extensives et intensives	18
1. 3. Échanges	19
1. 4. Processus réversible, équilibre, variables de tension	20
1. 5. C Principe zéro et température	21
1. 6. Variables d'état indépendantes et variance	21
2. Les deux principes	22
2. 1. Énoncé du premier principe	22
2. 2. Évolution et dégradation	23
2. 3. Énoncé du second principe	24
3. Énergie et enthalpie	24
3. 1. Chaleur et travail reçus lors d'un processus infinitésimal	24
3. 2. Chaleur et enthalpie	26
3. 3. Les capacités calorifiques	26
4. Entropie	27
4. 1. Principe du calcul de l'entropie des processus réversibles ou non	27
4. 2. C Chaleur non compensée et loi du travail maximum	28
4. 3. Exemple de calcul d'entropie créée : le transfert de chaleur	28
5. Énergie de Helmholtz et énergie de Gibbs	29
5. 1. Différentielle totale d'une fonction	29
5. 2. Les fonctions énergétiques annexes	30
5. 3. Relations fondamentales de la thermodynamique chimique	30
6. C Autres relations différentielles	31
6. 1. Dérivées partielles de V et p: dilatation et compressibilité	31
6. 2. Relations de Maxwell et différentielle de l'entropie	32
6. 3. Équations d'état thermodynamiques	33
6. 4. Les capacités calorifiques	33
Exercices	35
Chapitre 2 - Gaz parfaits et états condensés	
1. États d'agrégation	38
1. 1. États dilués et états condensés	38
1. 2. Définition thermodynamique du gaz parfait	38

1. 3. Relation entre les capacités calorifiques	39
1. 4. Le gaz parfait limite du gaz réel	39
2. Énergie d'agitation thermique	39
2. 1. Contributions à l'énergie d'agitation thermique	39
2. 2. Le modèle de la théorie cinétique des gaz parfaits	40
2. 3. Les gaz de molécules polyatomiques rigides	41
3. Énergie de vibration des molécules	42
3. 1. Mécanique classique et quantification	42
3. 2. Distribution de Boltzmann	43
3. 3. Molécules diatomiques	44
3. 4. Molécules polyatomiques	46
3. 5. Fonctions d'Einstein et capacité calorifique de vibration	47
4. Propriétés des états condensés	48
5. La fonction d'état entropie	51
5. 1. L'entropie des gaz parfaits en fonction de la pression	51
5. 2. L'entropie en fonction de la température	52
5. 3. Entropie de changement d'état	52
6. Notions générales sur les mélanges	52
6. 1. Variables de composition des mélanges	52
6. 2. Les mélanges	53
7. Les mélanges de gaz parfaits	54
7. 1. Mélanges de gaz parfaits et loi de Dalton	54
7. 2. Enthalpie, entropie et énergie de Gibbs de mélange	54
Exercices	57
 Chapitre 3 - La réaction chimique	
1. Grandeurs thermodynamiques de réaction	59
1. 1. Écriture algébrique des réactions	59
1. 2. Avancement de réaction	59
1. 3. Grandeur de réaction	60
2. Les conditions standard	60
2. 1. Définition des conditions standard	60
2. 2. Grandeurs standard de formation et de réaction	61
3. Les enthalpies de réaction	62
3. 1. Écart entre enthalpie et énergie de réaction	62
3. 2. Enthalpie de réaction à 0 K et énergie d'atomisation	62
3. 3. Les enthalpies de réaction en fonction de la température	63
3. 4. Les incréments d'énergie et d'enthalpie de liaison	65
4. Les entropies absolues	66
4. 1. Exemple de relation entre entropie et probabilité	66
4. 2. Principe de Nernst	67
4. 3. L'entropie résiduelle au zéro absolu	68
4. 4. Exemple de calcul d'entropie absolue : H_2S	69
4. 5. Entropie absolue et enthalpie d'agitation thermique	70

4. 6. Ordre de grandeur des entropies absolues	71
5. Entropie et énergie de Gibbs de réaction	72
5. 1. Entropie de réaction.....	72
5. 2. Énergie de Gibbs de réaction.....	73
Exercices	75
Tables thermodynamiques à 298 K.	82
Chapitre 4 - L'équilibre chimique	
1. Équilibre et spontanéité des réactions chimiques	86
1. 1. Affinité chimique d'une réaction	86
1. 2. Condition d'équilibre chimique	86
1. 3. Cas général : critère de spontanéité.....	87
2. L'énergie de Gibbs en fonction de la pression	88
2. 1. États condensés.....	88
2. 2. Gaz parfaits.....	88
3. Les diagrammes d'énergie de Gibbs	89
4. La loi d'action de masse	90
4. 1. Exemple de loi d'action de masse.....	90
4. 2. Cas général	91
4. 3. Constante d'équilibre et unités	91
4. 4. Influence de la température : loi de van't Hoff	91
4. 5. Facteurs énergétiques et entropiques.....	92
4. 6. Loi de modération	92
5. Tabulation des données thermodynamiques	93
6. Équilibres de changement d'état	95
6. 1. Potentiel chimique commun aux phases en équilibre.....	95
6. 2. Composé pur : relation de Clapeyron	95
6. 3. Cas particulier d'une phase gazeuse	96
7. Variance et règle des phases	98
Exercices	99
Tables thermodynamiques en fonction de la température	111
Chapitre 5 - Les Gaz Réels	
1. Forces interatomiques et intermoléculaires	115
1. 1. Forces interatomiques.....	115
1. 2. Forces de van der Waals.....	117
2. L'équation du viriel	118
3. L'équation de van der Waals	119
3. 1. Origine moléculaire de l'équation de van der Waals	119
3. 2. L'équation de van der Waals réduite	120
4. L'équation d'état de Redlich-Kwong.....	122
4. 1. Expression et réduction de l'équation de Redlich-Kwong.....	122
4. 2. Les isothermes de Redlich-Kwong.....	124

4. 3. L'équation du viriel en coordonnées réduites	125
4. 4. L'équilibre liquide-vapeur	126
5. La fugacité	127
5. 1. Fugacité et coefficient de fugacité d'un gaz pur	127
5. 2. Calcul du coefficient de fugacité	128
5. 3. Calcul de la fugacité par l'équation du viriel	128
5. 4. Coefficient de fugacité en coordonnées réduites	129
5. 5. Généralisation de la notion de fugacité	129
6. La loi d'action de masse	130
6. 1. Généralisation aux gaz réels	130
6. 2. Calcul des fugacités dans les mélanges gazeux idéaux	130
7. [C] Équations d'état à trois paramètres	133
7. 1. Le facteur acentrique	133
7. 2. Équations d'état cubiques SRK et PR	133
7. 3. Grandeurs thermodynamiques et équation du viriel	134
7. 4. Mélanges : propriétés pseudo-critiques et coefficients du viriel	135
8. [C] Pressions de vapeur et enthalpies de vaporisation	136
9. [C] Les grandeurs résiduelles des gaz réels	138
Exercices	140
Chapitre 6 - Les Solutions	
1. Introduction aux solutions	144
1. 1. Types de solutions	144
1. 2. Solvant, solutés, solutions diluées	144
2. Théorie des grandeurs molaires partielles	146
2. 1. Définition d'une grandeur molaire partielle	146
2. 2. Relation de Gibbs-Duhem	147
2. 3. Exemple de grandeurs molaires partielles	147
2. 4. Les relations thermodynamiques	149
3. Lois des solutions diluées	149
3. 1. Pressions de vapeur des solutions réelles et idéales	149
3. 2. Loi de Henry et solutions diluées idéales	150
3. 3. Le potentiel chimique en solution diluée idéale	151
3. 4. La loi de Raoult	151
4. Les solutions idéales	153
4. 1. Définition	153
4. 2. Comparaison des solutions idéales et diluées idéales	154
5. Solutions réelles et activités	154
5. 1. Définition des activités à partir du potentiel chimique	154
5. 2. Définition des activités à partir des pressions de vapeur	154
5. 3. Les coefficients d'activité	155
5. 4. Relation entre γ_1 et γ_2	158
5. 5. Pression de vapeur totale d'une solution	159

6. Grandeurs de mélange et grandeurs d'excès	159
6. 1. Les grandeurs de mélange des solutions idéales	159
6. 2. Grandeurs d'excès des solutions réelles.....	160
7. Solutions diluées idéales et propriétés colligatives.....	161
7. 1. Définition et utilité des propriétés colligatives.....	161
7. 2. Potentiel chimique du solvant et tonométrie	161
7. 3. Cryoscopie et ébullioscopie	162
7. 4. Osmométrie	164
8. Équilibre Solide pur – Solution	165
8. 1. Cas général	165
8. 2. Cas d'une solution idéale	166
8. 3. Règle des moments.....	167
9. Autres échelles d'activité des solutés	168
10. Généralisations de la loi d'action de masse.....	169
10. 1. La loi d'action de masse dans le cas général.....	169
10. 2. Exemple d'équilibre chimique mélange gazeux-solution	170
10. 3. Coefficient de partage d'un soluté entre deux solvants	170
10. 4. Cas des solutions idéales	171
10. 5. Cas des solutions diluées	172
11. Modèle simple des solutions régulières	172
12. La démixtion.....	173
12. 1. Solutions stables, instables, métastables	173
12. 2. Critère de démixtion des solutions régulières	175
13. Les interactions spécifiques	176
13. 1. Interactions non spécifiques et interactions spécifiques.....	176
13. 2. La liaison hydrogène dans les liquides purs	176
13. 3. Liaison hydrogène et classification des solvants.....	178
13. 4. La liaison hydrogène en solution.....	178
14. La distillation	179
14. 1. L'équilibre liquide vapeur en fonction de la température	179
14. 2. Cas d'une solution idéale	180
14. 3. Cas général : azéotropisme et miscibilité partielle	181
15. [C] Le modèle cellulaire de l'état liquide	183
15. 1. Modèle cellulaire du liquide pur et règle de Trouton-Hildebrand.....	183
15. 2. Le modèle cellulaire des solutions régulières.....	184
15. 3. Influence de la température	186
16. [C] Modèle asymétrique des solutions régulières	186
16. 1. Modèles à deux paramètres	186
16. 2. Relation avec les fractions volumiques	187
17. [C] Les solutions idéales associées	190
17. 1. Modèle quasi chimique	190
17. 2. Auto association d'un constituant.....	190
17. 3. Hétéro-association entre A et B.....	192

18. [C] Mesure du coefficient d'activité d'un soluté.....	193
18. 1. Le coefficient osmotique	193
18. 2. Application : méthode isopiétique	194
19. [C] Solutions de polymères	196
20. [C] Notions sur les solutions solides	196
20. 1. Solutions idéales	197
20. 2. Conditions de formation et types de solutions solides	197
Exercices	199
 Chapitre 7 - Les solutions ioniques	
1. Solvatation et ionisation.....	218
1. 1. Modèle électrostatique des cristaux ioniques et des ions solvatés	218
1. 2. Liaison de solvatation.....	219
1. 3. [C] L'acido-basicité de Lewis.....	220
1. 4. [C] Pouvoir de solvatation des solvants.....	221
1. 5. Composés ioniques, ionogènes et pouvoir ionisant.....	223
2. Méthodes thermodynamiques	224
2. 1. Grandeurs moyennes des ions d'un électrolyte.....	224
2. 2. Électrolytes volatils et loi de Henry modifiée	225
2. 3. La convention $\gamma^{\circ}[\text{H}^+] = 0$	226
3. Les piles	226
3. 1. Schémas de pile et conventions.....	226
3. 2. Force électromotrice et énergie de Gibbs des réactions	227
3. 3. Grandeurs thermodynamiques déduites de la f.e.m.....	229
3. 4. Constante d'équilibre	230
3. 5. Relation entre f.e.m. et activités	230
4. Les potentiels d'électrode.....	230
4. 1. Définition et mesure	230
4. 2. Électrodes mesurant l'activité des cations	231
4. 3. Électrodes mesurant l'activité des anions	232
4. 4. Électrodes mesurant un rapport d'activités	232
5. Potentiels d'électrode et mesure du pH	233
6. Prédiction du sens des réactions.....	234
6. 1. Cas des conditions standard	234
6. 2. Influence du pH.....	235
6. 3. Les réactions de l'eau.....	236
7. Les dosages d'oxydo-réduction.....	236
8. Coefficients d'activité des électrolytes.....	238
8. 1. Interactions dans les solutions moléculaires et ioniques	238
8. 2. La loi limite de Debye et Hückel.....	240
8. 3. Loi limite de Debye et Hückel complète et extension.....	241
9. Effet de sel sur la solubilité et sur la dissociation.....	243
9. 1. Produit de solubilité.....	243

9. 2. Effet de sel sur la solubilité et la dissociation	243
10. Mesure des f.e.m. standard et des coefficients d'activité	244
11. [C] Grandeurs thermodynamiques des ions isolés	245
11. 1. Les enthalpies conventionnelles de solvation.....	245
11. 2. Les enthalpies de solvation en fonction de celle de H^+	246
11. 3. Les enthalpies absolues de solvation	247
11. 4. Les énergies de Gibbs absolues de solvation.....	249
11. 5. Potentiel absolu de l'électrode à hydrogène.....	250
Potentiels standard d'électrode.....	252
pK _a d'acides inorganiques et organiques.....	253
Produits de solubilité	254
Exercices	255
Chapitre 8 - Molécules et Thermodynamique	
1. Probabilité thermodynamique.....	273
2. Mécanique quantique et thermodynamique statistique.....	275
2. 1. Niveaux d'énergie et dégénérescence	275
2. 2. Statistiques quantiques et classiques	276
3. Probabilité thermodynamique d'une distribution.....	277
4. Distribution la plus probable et somme d'états	277
4. 1. Relations de conservation.....	277
4. 2. La distribution de Boltzmann	278
4. 3. Somme d'états et populations	279
5. Les fonctions thermodynamiques	279
5. 1. L'énergie	279
5. 2. L'entropie.....	280
5. 3. L'énergie de Gibbs.....	280
6. Degrés de liberté et séparation de la somme d'états.....	281
7. Température caractéristique et nombre d'onde	282
8. Sommes d'états de translation	283
9. Sommes d'états de rotation	284
10. Sommes d'états de vibration	286
11. Sommes d'états électroniques	287
12. [C] Sommes d'états de rotation interne	288
13. Calcul des constantes d'équilibre	291
14. [C] Formes ortho et para des molécules diatomiques homonucléaires.....	291
Exercices	295
Index alphabétique	300
Bibliographie	305