
Table des matières

Avant-propos	13
PREMIÈRE PARTIE. LES OUTILS DE LA MODÉLISATION DES PHASES	15
Chapitre 1. Variables et fonctions thermodynamiques	17
1.1. Variables d'état et fonctions caractéristiques d'une phase	18
1.1.1. Variables conjuguées intensives et extensives	18
1.1.2. Variations de l'énergie interne au cours d'une transformation	19
1.1.3. Fonction caractéristique associée à un ensemble canonique de variables	21
1.2. Grandeurs molaires partielles	23
1.2.1. Définition.	23
1.2.2. Propriétés des grandeurs molaires partielles	23
1.3. Potentiel chimique et potentiels chimiques généralisés	24
1.3.1. Potentiel chimique et enthalpie libre molaire partielle	24
1.3.2. Définition du potentiel chimique généralisé	25
1.3.3. Variations du potentiel chimique et du potentiel chimique généralisé avec les variables	25
1.3.4. Relation de Gibbs-Duhem	26
1.3.5. Relations de Helmholtz généralisées.	27
1.3.6. Système chimique associé à un système généralisé	28
1.4. Les deux échelles de modélisation	29

Chapitre 2. Modélisation macroscopique d'une phase	31
2.1. Coefficients thermodynamiques et matrices caractéristiques	31
2.1.1. Coefficients thermodynamiques et matrice caractéristique associés à l'énergie interne	31
2.1.2. Symétrie de la matrice caractéristique	32
2.1.3. Coefficients thermodynamiques nécessaires et suffisants pour définir thermodynamiquement la phase	33
2.1.4. Choix d'autres variables : coefficients thermodynamiques et matrice caractéristique associée à une fonction caractéristique	34
2.1.5. Changement de variable, passage d'une matrice caractéristique à une autre	38
2.1.6. Relations entre coefficients thermodynamiques et dérivées secondes de la fonction caractéristique	43
2.1.7. Exemples de coefficients thermodynamiques : les coefficients calorimétriques	43
2.2. Grandeurs molaires partielles et coefficients thermodynamiques	44
2.3. Grandeurs usuelles et coefficients thermodynamiques	45
2.3.1. Equation d'état	45
2.3.2. Coefficients de dilatation	47
2.3.3. Capacités calorifiques molaires	49
2.3.4. Module de Young	50
2.3.5. Permittivité électrique	50
2.3.6. Densités volumiques et superficielles de charges électriques	51
2.4. Diagrammes thermodynamiques : justification des différents types	51
2.4.1. Représentation d'une grandeur en fonction de sa conjuguée	51
2.4.2. Représentation d'une fonction caractéristique en fonction de l'une de ses variables naturelles	54
2.5. Stabilité des phases	56
2.5.1. Cas de l'ensemble \mathcal{E}_0 des variables extensives	56
2.5.2. Cas des coefficients associés à l'ensemble \mathcal{E}_n	59
2.5.3. Cas des autres ensembles de variables	60
2.5.4. Conclusion : conditions de stabilité d'une phase en termes de coefficients thermodynamiques	62
2.5.5. Exemple d'application des conditions de stabilité	62
2.6. Cohérence des données thermodynamiques	63
2.7. Conclusion sur la modélisation macroscopique des phases	64

Chapitre 3. Phases à plusieurs constituants : solutions	65
3.1. Grandeurs attachées aux solutions	65
3.1.1. Caractérisation d'une solution	65
3.1.2. Composition d'une solution	66
3.1.3. Grandeurs propres et grandeurs de mélange	68
3.2. Rappel sur les solutions parfaites	70
3.2.1. Définition thermodynamique	71
3.2.2. Enthalpie libre molaire de mélange de la solution parfaite	71
3.2.3. Enthalpie molaire de mélange de la solution parfaite	71
3.2.4. Entropie molaire de mélange de la solution parfaite	71
3.2.5. Volume molaire de mélange	72
3.2.6. Capacité calorifique molaire de la solution parfaite : règle de Kopp	72
3.3. Caractérisation de l'imperfection d'une solution réelle	73
3.3.1. La voie des coefficients d'activité de Lewis	73
3.3.2. Caractérisation de l'imperfection d'une solution réelle par l'enthalpie libre d'excès.	84
3.3.3. Autre mesure de l'imperfection d'une solution	88
3.4. Activité d'un constituant dans une solution quelconque, lois de Raoult et Henry	89
3.5. Solutions ioniques	90
3.5.1. Potentiel chimique d'un ion	91
3.5.2. Relation entre les activités des ions et l'activité globale des solutés	92
3.5.3. Concentration moyenne et coefficient d'activité moyen des ions	93
3.5.4. Obtention du coefficient d'activité d'un ion individuel.	94
3.5.5. Notion de force ionique	95
3.6. Courbes grandeur molaire-composition dans les systèmes binaires d'une solution à deux constituants	96
Chapitre 4. Statistiques de collections d'objets	99
4.1. Nécessité d'un traitement statistique d'un système	99
4.1.1. Collections, description d'un système. Approximation de Stirling.	99
4.1.2. L'hypothèse de la description statistique	100
4.1.3. Principe de Boltzmann	101
4.2. Statistique d'éléments distinguables non quantiques	101
4.2.1. Loi de répartition	102

4.2.2. Calcul de α	103
4.2.3. Détermination de β	104
4.2.4. Apport d'énergie à un système	107
4.2.5. Le théorème de Boltzmann pour l'entropie	107
4.3. La description quantique et l'espace des phases	109
4.3.1. Fonctions d'onde et niveaux d'énergie	109
4.3.2. Espace des phases : discernabilité des objets et des états.	109
4.3.3. Localisation et non-localisation des objets	110
4.4. Statistique des objets quantiques localisés.	111
4.5. Collections d'objets quantiques non localisés.	112
4.5.1. Fonctions propres symétriques et antisymétriques d'objets non localisés	112
4.5.2. Statistique des éléments non localisés à fonctions d'onde symétriques	115
4.5.3. Statistique des éléments non localisés à fonction antisymétrique	117
4.5.4. Cas limite classique.	118
4.6. Systèmes constitués de particules différentes sans interactions	119
4.7. Unicité du coefficient β	119
4.8. Détermination du coefficient α en statistiques quantiques	121
Chapitre 5. L'ensemble canonique et les fonctions thermodynamiques	125
5.1. La notion d'ensemble	125
5.2. L'ensemble canonique	126
5.2.1. Description de l'ensemble canonique	126
5.2.2. Loi de répartition dans l'ensemble canonique	127
5.2.3. Fonction de partition canonique	128
5.3. Fonctions de partition moléculaires et fonctions de partition canoniques.	128
5.3.1. Fonction de partition canonique pour des ensembles de molécules discernables.	129
5.3.2. Fonctions de partition canoniques de molécules indiscernables	130
5.4. Fonctions thermodynamiques et fonction de partition canonique	131
5.4.1. Expression de l'énergie interne	132
5.4.2. Entropie et fonctions de partition canoniques	133
5.4.3. Expressions des autres fonctions thermodynamiques et des coefficients thermodynamiques dans l'ensemble canonique.	134

5.5. Activité absolue d'un constituant	136
5.6. Autres ensembles de systèmes et fonctions caractéristiques associées	138
Chapitre 6. Fonctions de partition moléculaires	141
6.1. Définition de la fonction de partition moléculaire	141
6.2. Décomposition de la fonction de partition moléculaire en fonctions de partition partielles	141
6.3. Niveaux d'énergie et agitation thermique	143
6.4. Fonctions de partition de translation	144
6.4.1. Fonction de partition de translation sans autre contrainte que les parois du récipient.	145
6.4.2. Fonction de partition de translation avec contrainte d'un potentiel centré en plus des parois du récipient	147
6.5. Lois de répartitions de Maxwell.	148
6.5.1. Répartition en volume des molécules d'un gaz parfait	149
6.5.2. Répartition en vitesses des molécules d'un gaz parfait	149
6.6. Fonctions de partition internes	151
6.6.1. Fonction de partition de vibration	151
6.6.2. Fonction de partition de rotation	154
6.6.3. Fonction de partition nucléaire et correction de symétrie due au spin de noyau	156
6.6.4. Fonction de partition électronique.	158
6.7. Fonction de partition d'un gaz parfait	158
6.8. Energie moyenne et equipartition de l'énergie	159
6.8.1. Energie moyenne de translation	160
6.8.2. Energie moyenne de rotation	161
6.8.3. Energie moyenne de vibration	161
6.9. Fonction de partition de translation et mécanique quantique.	162
6.10. Interactions entre espèces.	164
6.10.1. Interactions entre particules chargées	164
6.10.2. Energie d'interaction entre deux molécules neutres	165
6.11. Constantes d'équilibre et fonctions de partition moléculaires	170
6.11.1. Equilibres homogènes en phase gazeuse.	171
6.11.2. Equilibres homogènes en phase liquide	172
6.11.3. Equilibres homogènes en phase solide.	174
6.12. Conclusion sur la modélisation microscopique des phases	175

DEUXIÈME PARTIE. APPLICATION AUX GAZ	177
Chapitre 7. Les gaz réels purs.	179
7.1. Les trois états du corps pur, point critique.	179
7.2. Etat standard d'une substance moléculaire	180
7.3. Le gaz réel. Description macroscopique	181
7.3.1. Le diagramme (P-V) du gaz pur	181
7.3.2. Les équations d'état « cubiques »	182
7.3.3. Autres équations d'état.	187
7.3.4. Loi des états correspondants et diagramme de compressibilité généralisé	190
7.3.5. Enthalpie libre molaire ou potentiel chimique d'un gaz réel.	191
7.3.6. Fugacité d'un gaz réel	193
7.3.7. Capacités calorifiques des gaz	196
7.4. Description microscopique du gaz réel.	197
7.4.1. Fonction de partition canonique d'un fluide	198
7.4.2. Energie libre et développement du viriel	204
7.4.3. Formes du deuxième coefficient du viriel.	206
7.4.4. Equations d'état macroscopiques et description microscopique	211
7.4.5. Potentiel chimique et fugacité du gaz réel	212
7.4.6. Conclusion sur la modélisation microscopique du gaz réel	213
7.5. Approche microscopique de la capacité calorifique des gaz	214
7.5.1. Théorie classique à partir de l'équipartition de l'énergie.	215
7.5.2. Théorie quantique de la capacité calorifique à volume constant.	216
Chapitre 8. Mélanges de gaz.	221
8.1. Modélisation macroscopique des mélanges de gaz.	221
8.1.1. Solutions parfaites de gaz parfaits	221
8.1.2. Mélanges de gaz réels	223
8.2. Caractérisation des mélanges de gaz	225
8.2.1. Méthode des équations d'état des mélanges de gaz	225
8.2.2. Calcul du coefficient de compressibilité d'un mélange.	229
8.2.3. Méthode passant par les coefficients d'activité des solutions.	232
8.3. Détermination des coefficients d'activité d'une solution à partir d'une équation d'état	232
8.3.1. Méthodologie	232

8.3.2. Etude des solutions par la méthode PSRK	234
8.3.3. Modèle VTPR	236
8.3.4. Modèle VGTPR	240
Annexe A.1. La méthode des multiplicateurs de Lagrange	245
Annexe A.2. Moments d'inertie des molécules	249
Annexe A.3. Compléments mathématiques	251
Annexe A.4. Constantes et unités.	259
Annexe A.5. La fonction Γ.	263
Notations et symboles	267
Bibliographie	281
Index	283