
Avant-propos

Cet ouvrage de thermodynamique chimique approfondie s'adresse aux étudiants des écoles d'ingénieurs et de master dans les disciplines de la chimie, la chimie-physique, le génie des procédés, les matériaux, etc., ainsi qu'aux doctorants des mêmes groupes de disciplines. Il sera également utile aux chercheurs en laboratoire de recherche fondamentale ou appliquée confrontés à des questions de thermodynamique au cours de leurs travaux.

Ces publics ont déjà suivi, au cours de leur licence ou en classes préparatoires, des cours de thermodynamique générale et de thermodynamique chimique, communs le plus souvent à tous les étudiants en sciences et qui leur ont apporté les éléments fondamentaux comme les connaissances des principes et des fonctions de base de la thermodynamique ainsi que le traitement des équilibres de phases et chimiques essentiellement en milieu idéal pour des phases le plus souvent fluides, en l'absence de champ électrique et indépendamment des effets de surface.

Cet ouvrage fait partie d'une série de volumes. Il est positionné entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, apporte un approfondissement de la thermodynamique chimique nécessaire aux différentes disciplines relatives aux sciences chimiques ou des matériaux. Il permet aux étudiants d'aborder la lecture de publications spécialisées. Il constitue une série d'ouvrages de référence abordant l'ensemble des notions et des méthodes. Il prend en compte les deux échelles de modélisation : microscopique par la thermodynamique statistique et macroscopique et les relie entre elles à chaque étape. Ces modèles sont ensuite utilisés lors de l'étude des phases solides, liquides ou gazeuses, pures ou à plusieurs constituants.

Les différents thèmes de cette série aborderont les sujets suivants :

- outils de la modélisation macroscopique et microscopique d'une phase. Applications aux gaz ;
- modélisation thermodynamique des phases liquides ;

- modélisation des phases solides ;
- équilibres chimiques ;
- transformations de phases ;
- thermodynamique électrochimique ;
- thermodynamique des surfaces, des systèmes capillaires et des phases de petites dimensions.

En fin de chaque ouvrage, les annexes présentent des méthodes générales utilisées dans le texte, des compléments mathématiques et quelques données.

Ce livre doit beaucoup aux réactions, remarques, questions de tous mes élèves de l'Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne qui ont « subi » mes enseignements de thermodynamique pendant de nombreuses années. Qu'ils reçoivent ici mes remerciements et l'expression de ma reconnaissance pour leur attitude stimulante. Il est aussi le fruit de nombreuses discussions avec mes collègues enseignant la thermodynamique dans les plus grands établissements, notamment à travers le groupe *Thermodic* animé par Marc Onillion. Qu'ils soient tous remerciés de leurs apports et de leur convivialité.

Ce deuxième ouvrage est consacré à l'étude des phases liquides.

Le premier chapitre décrit la modélisation des liquides purs soit par le biais de la fonction de distribution radiale soit par celui des fonctions de partition. Les différents modèles présentés vont des plus simples aux plus complexes. Les résultats auxquels ils conduisent sont ensuite comparés entre eux et avec les résultats de l'expérience.

Dans le deuxième chapitre sont décrits les outils de la modélisation macroscopique des solutions. L'utilisation des développements limités du logarithme du coefficient d'activité est présentée avant de définir, à partir de propriétés macroscopiques, des modèles simples de solution comme la solution idéale diluée, les solutions régulières et les solutions athermiques.

Le troisième chapitre présente un certain nombre de modèles de solutions à définition microscopiques comme les modèles à distribution aléatoire et des modèles intégrant les notions de composition locale et d'entropie d'excès combinatoire.

Le quatrième chapitre aborde la modélisation des solutions ioniques combinant le terme dû aux effets électriques à travers le modèle de Debye et Hückel et les termes de composition locale et d'entropie d'excès combinatoire rencontrés dans le chapitre précédent.

Le cinquième chapitre présente les différentes méthodes expérimentales de détermination de l'activité ou du coefficient d'activité d'un constituant d'une solution.

Enfin des annexes récapitulent quelques notions sur les méthodes statistiques de simulation numérique (annexe A.1) et quelques rappels sur les propriétés des solutions (annexe A.2) et de thermodynamique statistique (annexe A.3), sujets développés dans le premier ouvrage de cette série.