
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. Cet enseignement leur a certes apporté les éléments fondamentaux macroscopiques, mais les phases traitées étaient le plus souvent fluides avec des comportements parfaits. Les effets de surface, la présence d'un champ électrique, les phases réelles, l'aspect microscopique de la modélisation, entre autres aspects, sont peu ou pas abordés dans cette première étape de l'apprentissage de la thermodynamique chimique.

Cet ouvrage fait partie d'une série de volumes. Positionné entre un ouvrage d'initiation et un ouvrage de recherche, il 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 ;
- électrolytes et thermodynamique électrochimique ;
- thermodynamique des surfaces, des systèmes capillaires et des phases de petites dimensions.

En fin de chaque ouvrage, des annexes présentent des méthodes générales utilisées dans le texte, des rappels et des compléments.

Cette série 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 quatrième livre est consacré à l'étude des équilibres chimiques.

Le premier chapitre décrit les transformations et les équilibres chimiques par la méthode de l'affinité due à de Donder. Les conditions d'équilibre sont examinées en milieux fermés, sièges d'un ou plusieurs équilibres et en systèmes ouverts. Le chapitre se termine par une étude générale des transformations azéotropiques.

Le deuxième chapitre est une étude générale des propriétés des équilibres physiques et chimiques. Sont ainsi examinées les lois de déplacements des équilibres sous l'effet de diverses perturbations et les lois des phases de Gibbs et de Duhem. Une étude générale des états indifférents précède l'analyse des conditions de stabilité des équilibres.

Le troisième chapitre développe les différents aspects de la loi d'action des masses et des constantes d'équilibre qui y sont associées. Quelques représentations graphiques utilisées lors de l'étude d'équilibres chimiques sont présentées. On examine successivement les diagrammes des pôles et les représentations des

équilibres avec la température avec la généralisation des diagrammes d'Ellingham. Le chapitre se termine par la présentation de diagrammes binaires, ternaires et quaternaires d'équilibres chimiques.

Le quatrième chapitre est consacré à la détermination, expérimentale et par le calcul, des valeurs des grandeurs associées aux réactions chimiques. La thermo-chimie pour l'enthalpie, la détermination des entropies, des capacités calorifiques et des valeurs des enthalpies libres débouchent finalement sur la détermination des constantes d'équilibre. L'analyse des différentes tables thermodynamiques et des méthodes d'estimation pour des grandeurs inconnues permettent de passer à l'application pratique et finalement au calcul des équilibres par les méthodes des constantes d'équilibre et de la minimisation de l'enthalpie libre.