
Table des matières

Avant-propos	11
Chapitre 1. Transformations et équilibres physico-chimiques	15
1.1. Grandeurs caractéristiques des transformations physico-chimiques.	15
1.1.1. Equation-bilan d'une transformation	15
1.1.2. Grandeurs associées à une transformation	16
1.1.3. Grandeurs standards associées à une transformation	17
1.1.4. Avancement et vitesse d'une transformation.	17
1.2. Production d'entropie au cours d'une transformation en système fermé	18
1.3. Affinité d'une transformation	19
1.3.1. Définition	19
1.3.2. Affinité et fonctions caractéristiques	19
1.3.3. Affinité et potentiels chimiques	21
1.3.4. Affinité, quotient réactionnel et activités	22
1.3.5. Différentielle totale de l'affinité en variables Y_i, X_m, ξ	23
1.3.6. Dérivées de l'affinité par rapport à l'avancement et les potentiels chimiques	24
1.4. Inégalité de De Donder. Sens des transformations et conditions d'équilibre	26
1.5. Chaleurs de transformation.	28
1.5.1. Chaleur de transformation à pression et température constantes	28
1.5.2. Chaleur de transformation à volume et température constants	29
1.5.3. Variations de la chaleur de transformation à pression constante avec la température. Relation de Kirschhoff.	30

1.6. Ensemble de points représentant les états d'équilibre d'une transformation	31
1.7. Systèmes fermés sièges de plusieurs réactions	32
1.8. Sens d'évolution et conditions d'équilibre en système ouvert	33
1.9. Transformations azéotropiques	33

Chapitre 2. Propriétés des états d'équilibre physico-chimique 37

2.1. Lois du déplacement d'un équilibre	37
2.1.1. Forme générale des lois de déplacement	37
2.1.2. Influence d'une perturbation de température	38
2.1.3. Influence d'une perturbation de pression	38
2.1.4. Influence de l'addition d'un constituant	39
2.1.5. Influence de l'addition d'un constituant inerte	43
2.2. Propriétés de l'ensemble des équilibres d'un système	44
2.2.1. Propriété de l'ensemble des équations-bilan d'un système	45
2.2.1.1. Loi de composition interne d'addition	45
2.2.1.2. Loi de multiplication externe sur le corps des réels	46
2.2.2. Combinaisons linéaires d'équations-bilan	47
2.2.3. Base de l'espace vectoriel des équations-bilan.	
Critères de Jouguet	48
2.2.3.1. Systèmes constitués de molécules neutres	49
2.2.3.2. Solutions aqueuses ioniques	50
2.2.3.3. Solides cristallisés	51
2.3. Lois des phases	52
2.3.1. Rappel sur la loi des phases de Gibbs	52
2.3.2. Loi des phases de Duhem en systèmes fermés	52
2.3.2.1. Conditions de fermeture	53
2.3.2.2. Théorème de Duhem	53
2.3.3. Comparaison entre variance de Gibbs et variance de Duhem	54
2.4. Etats indifférents	55
2.4.1. Définition	55
2.4.2. Condition d'indifférence d'un état	55
2.4.3. Ensemble de points indifférents d'équilibre	57
2.4.4. Théorème de Gibbs-Konovalov	57
2.5. Systèmes thermodynamiquement équivalents	58
2.6. Stabilité des équilibres	58
2.6.1. Condition générale de stabilité due à de Donder	58
2.6.2. Stabilité d'un système à variations unilatérales	59

2.6.3. Stabilité d'un système à variations bilatérales	61
2.6.4. Conditions de stabilité bilatérale exprimée en termes de potentiels chimiques	63
Chapitre 3. Equilibres chimiques moléculaires	65
3.1. Loi d'action des masses. Constantes d'équilibre	65
3.1.1. Expression de la loi d'action des masses	65
3.1.2. Différentes formes de la loi d'action des masses	67
3.1.3. Utilisation des modèles de solution et application de la loi d'action des masses	71
3.1.4. Systèmes constitués d'un ensemble d'équilibres	72
3.1.5. Unité des constantes d'équilibre	73
3.1.6. Variations des constantes d'équilibre avec la température.	74
3.1.7. Influence du choix de la pression de référence sur la constante d'équilibre	75
3.1.8. Dissolution dissociative d'un gaz dans un solide	77
3.2. Représentations graphiques des équilibres. Diagrammes des pôles . . .	78
3.2.1. Principe du diagramme des pôles	78
3.2.2. Influence d'un changement de température sur un diagramme des pôles	79
3.2.3. Diagrammes des pôles de deux réactions d'une même famille . . .	81
3.3. Représentation de l'évolution d'un équilibre avec la température. . . .	82
3.3.1. Diagramme en coordonnées de vant'Hoff	82
3.3.2. Les diagrammes d'Ellingham.	82
3.3.2.1. La représentation d'Ellingham.	83
3.3.2.2. Domaines de prédominance, domaines d'existence	84
3.3.2.3. Diagramme d'Ellingham pour les systèmes métal-oxygène-oxyde	84
3.3.2.4. Pression d'oxygène d'équilibre à une température donnée dans un diagramme d'Ellingham métal-oxyde.	85
3.3.2.5. Effets de changements d'état d'un composant de la réaction dans un diagramme d'Ellingham métal-oxyde.	87
3.3.2.6. Réactions d'oxydoréduction et température d'inversion dans un diagramme d'Ellingham métal-oxyde	88
3.3.2.7. Diagramme d'Ellingham d'un métal à plusieurs oxydes : diagramme du fer.	89
3.3.2.8. Extension des diagrammes d'Ellingham métal-oxyde à l'oxydoréduction par mélanges gazeux oxydoréducteurs	91

3.3.2.9. Diagramme d'Ellingham complet pour les systèmes oxydes-métaux	93
3.3.2.10. Diagramme d'Ellingham et solutions solides	95
3.4. Diagrammes binaires d'équilibres chimiques	95
3.5. Diagrammes ternaires d'équilibres chimiques	97
3.5.1. Mode de représentation	97
3.5.2. Fractions molaires à l'équilibre et composition initiale	100
3.5.3. Courbes iso-Q en solutions parfaites	102
3.5.4. Courbes d'isocomposition en solutions parfaites	104
3.6. Diagrammes quaternaires d'équilibres chimiques	106

Chapitre 4. Détermination des grandeurs associées aux réactions. Calculs d'équilibres 111

4.1. Rappels sur quelques relations thermodynamiques	111
4.2. Enthalpies de réaction : thermochimie	116
4.2.1. Détermination expérimentale des enthalpies de réaction par calorimétrie	116
4.2.2. Calcul de l'enthalpie standard à une autre température	117
4.2.3. Influence de la pression sur les enthalpies de réaction	117
4.2.4. Détermination des enthalpies de réaction par le calcul à partir d'autres données thermodynamiques	118
4.2.4.1. Calcul d'une enthalpie à partir d'une valeur de l'enthalpie libre	118
4.2.4.2. Calcul d'une enthalpie à partir de la constante d'équilibre	119
4.2.4.3. Calcul d'une enthalpie à partir d'un ensemble de chaleurs de réaction convenablement choisies et connues	119
4.2.5. Enthalpies de formation	120
4.2.5.1. Définition des enthalpies de formation	120
4.2.5.2. Utilisation des enthalpies de formation pour le calcul de l'enthalpie standard d'une réaction	120
4.2.5.3. Détermination des enthalpies de formation	121
4.2.5.4. Enthalpies de formation et température	121
4.2.6. Enthalpies de combustion	121
4.2.6.1. Définitions	122
4.2.6.2. Détermination expérimentale des enthalpies standards de combustion	122
4.2.6.3. Utilisation des enthalpies standards de combustion pour le calcul de l'enthalpie standard d'une réaction	122

4.2.6.4. Utilisation des enthalpies standards de combustion pour le calcul des enthalpies standards de formation	123
4.2.6.5. Températures de flamme adiabatiques	123
4.2.7. Energies de dissociation, de liaison et enthalpies de formation	124
4.2.7.1. Enthalpie de formation à partir des éléments monoatomiques gazeux	124
4.2.7.2. Energie de sublimation	124
4.2.7.3. Energie de dissociation	124
4.2.7.4. Détermination des enthalpies d'atomisation	125
4.2.7.5. Energies de liaison	128
4.2.7.6. Estimation des enthalpies de formation à partir des énergies de liaison	130
4.3. Entropies de réactions	130
4.3.1. Hypothèse de Planck. Calcul des entropies calorimétriques	131
4.3.2. Détermination spectroscopique des entropies. Entropies absolues	132
4.3.3. Le troisième principe	132
4.3.3.1. Comparaison entre les sources calorimétriques et spectroscopiques. Entropie résiduelle	132
4.3.3.2. Enoncé du troisième principe	133
4.3.3.3. Entropie résiduelle des corps cristallisés	134
4.4. Les capacités calorifiques	135
4.4.1. Mesures calorimétriques des capacités calorifiques	135
4.4.1.1. Mesures isothermes par le calorimètre de chute	135
4.4.1.2. Mesures non isothermes par calorimétrie à balayage	136
4.4.2. Mesures spectrales des capacités calorifiques	137
4.5. Détermination expérimentale des constantes d'équilibre	138
4.6. Détermination des constantes d'équilibre par calcul à partir d'autres données thermodynamiques	139
4.6.1. Détermination des constantes d'équilibre par calcul-voie 1	140
4.6.2. Détermination des constantes d'équilibre par calcul-voie 2	140
4.6.3. Détermination des constantes d'équilibre par calcul-voie 3	141
4.6.4. Détermination des constantes d'équilibre par calcul-voie 4	141
4.6.5. Détermination des constantes d'équilibre par calcul-voie 5	141
4.7. Détermination des constantes d'équilibre à partir des données spectrales et la thermodynamique statistique	142
4.8. Tables thermodynamiques et banques de données	143
4.9. Estimation de données thermodynamiques	145

4.9.1. Méthode d'évaluation des énergies de dissociation par spectroscopie	145
4.9.2. Méthodes des contributions de groupes	146
4.10. Calculs thermodynamiques pour systèmes complexes	148
4.10.1. Définition du système	149
4.10.2. Mode de sortie : représentation graphique	149
4.10.3. Méthode de calcul à partir des constantes d'équilibre.	150
4.10.4. Méthode de minimisation de la fonction enthalpie libre	150
Annexe A.1. Rappels sur les états de référence des solutions	153
Annexe A.2. Rappels de thermodynamique statistique	163
Notations et symboles	179
Bibliographie	189
Index	193