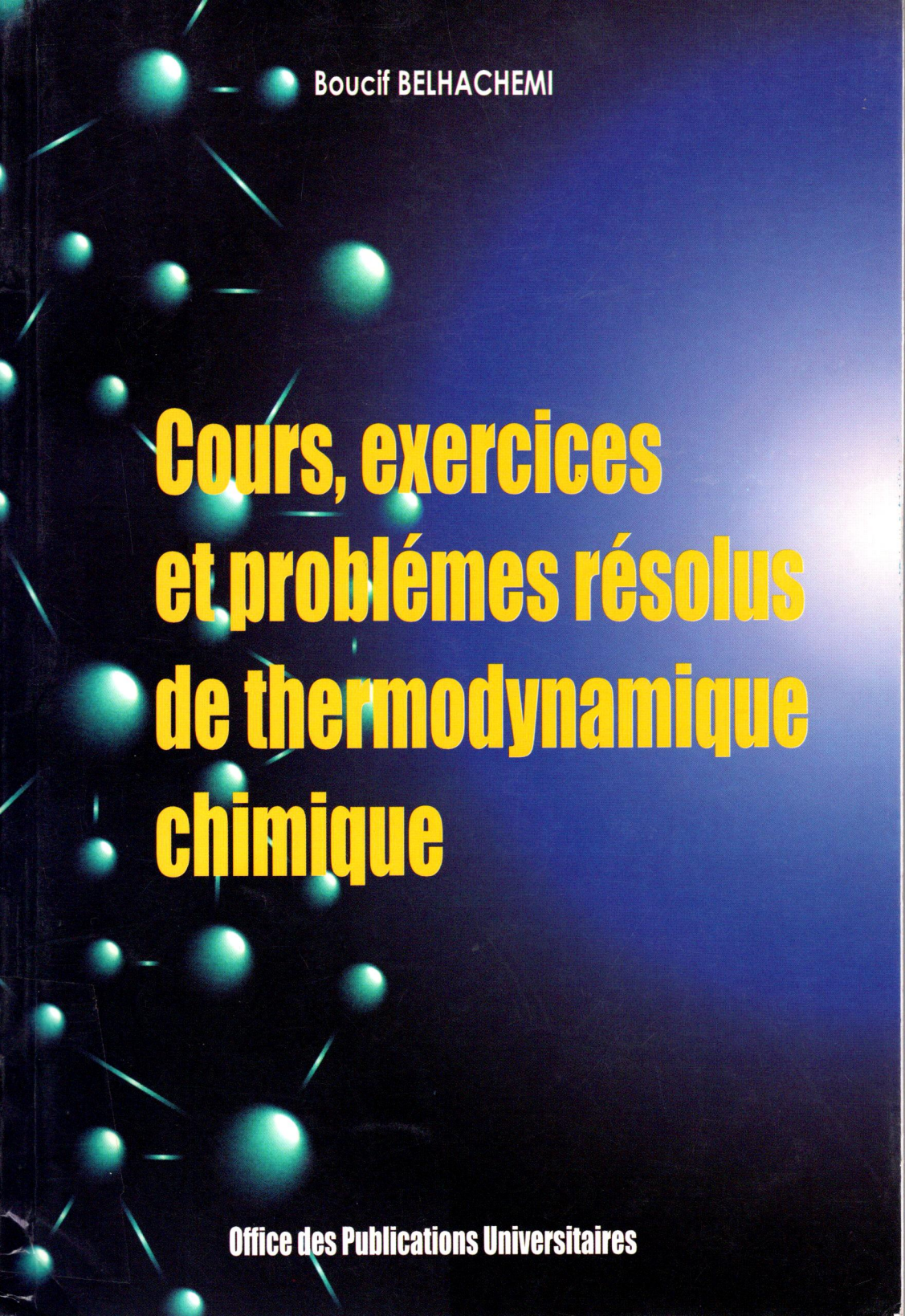




Boucif BELHACHEMI

# **Cours, exercices et problèmes résolus de thermodynamique chimique**

Office des Publications Universitaires



Edition: n° 4225

Prix: 400 DA



9 789961 000184

# SOMMAIRE

## CHAPITRE I: Notions fondamentales de thermodynamique

|                                                   |   |
|---------------------------------------------------|---|
| 1. DEFINITIONS .....                              | 1 |
| 1.1. Système .....                                | 1 |
| 1.2. Milieu extérieur ou environnement .....      | 1 |
| 1.3. Paroi .....                                  | 1 |
| 1.4. Phase .....                                  | 1 |
| 1.5. Paramètres (variables) d'état .....          | 1 |
| 1.6. Variance (nombre de degrés de liberté) ..... | 2 |
| 1.7. Fonctions d'état .....                       | 2 |
| 2. TRAVAIL EN THERMODYNAMIQUE .....               | 2 |
| 2.1. Travail d'un processus réversible .....      | 3 |

## CHAPITRE II: Premier principe de la thermodynamique

|                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. PRINCIPE ZERO .....                                                                                    | 7  |
| 2. PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE .....                                                           | 8  |
| 2.1. Application du premier principe de la thermodynamique aux<br>réactions chimiques: thermochimie ..... | 9  |
| 2.1.1. Chaleur de réaction à volume constant et chaleur<br>de réaction à pression constante .....         | 9  |
| 2-1-2. Méthodes de détermination de la chaleur de<br>réaction .....                                       | 10 |

|                                                                                           |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CHAPITRE III: Exercices et problèmes résolus se rapportant<br>aux chapitres I et II ..... | 33 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|----|

## CHAPITRE IV : Deuxième et troisième principes de la thermodynamique

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 1. L'ENTROPIE .....                                                      | 61 |
| 2. ENONCE DU SECOND PRINCIPE.....                                        | 64 |
| 3. CALCULS DE LA VARIATION D'ENTROPIE.....                               | 65 |
| 3-1. Au cours de la détente isotherme d'un gaz parfait.....              | 65 |
| 3-2. Au cours d'un changement d'état.....                                | 66 |
| 3-3. Au cours d'un chauffage (refroidissement) d'un corps.....           | 66 |
| 3-3-1. A pression constante.....                                         | 66 |
| 3-3-2. A volume constant.....                                            | 66 |
| 3-4. Au cours d'un processus adiabatique.....                            | 66 |
| 3-5. Au cours d'un mélange isotherme.....                                | 66 |
| 4. APPLICATION : CALCULS DE $\Delta S$ .....                             | 67 |
| 5. LE TROISIEME PRINCIPE OU PRINCIPE DE NERNST.....                      | 71 |
| 6. LA SIGNIFICATION PHYSIQUE DE L'ENTROPIE.....                          | 73 |
| 7. EVOLUTION D'UN SYSTEME NON ISOLE.....                                 | 74 |
| 7-1. Evolution isotherme à volume constant-l'énergie<br>libre "F".....   | 74 |
| 7-2. Evolution isotherme à pression constante- L'enthalpie<br>libre..... | 76 |
| 7-3. Application aux réactions chimiques.....                            | 77 |
| 7-3-1. Exercices d'application.....                                      | 78 |

## CHAPITRE V: Description thermodynamique d'une phase fermée pure

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| 1-VARIANCE-EQUATION D'ETAT OU EQUATION<br>CARACTERISTIQUE..... | 83 |
| 2. COEFFICIENTS THERMODYNAMIQUES THERMOELASTIQUES.....         | 84 |
| 3. CALCUL DE $\Delta Y$ (VARIATION D'UNE FONCTION D'ETAT Y)    |    |



|                                          |    |
|------------------------------------------|----|
| POUR UNE TRANSFORMATION QUELCONQUE ..... | 86 |
|------------------------------------------|----|

|                                                                                         |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-1 Recherches systématique des dérivées partielles du type<br>pour une phase pure..... | 87 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| 3.1.1 Différentielles totales exactes des fonctions..... | 87 |
| caractéristiques .....                                   | 87 |

|                                  |    |
|----------------------------------|----|
| 3.1.2 Relations de MAXWELL ..... | 89 |
|----------------------------------|----|

|                                                                                                |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-2. Influence de la pression et de la température sur les<br>propriétés d'un gaz parfait..... | 91 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 3-2-1. Influence de la pression..... | 91 |
|--------------------------------------|----|

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 3-2-2. Influence de la température..... | 94 |
|-----------------------------------------|----|

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3-3. Relation ( $C_p - C_v$ )- Formule de MAYER..... | 96 |
|------------------------------------------------------|----|

|                                                      |    |
|------------------------------------------------------|----|
| 3-4. Transition isoentropique d'un gaz parfait ..... | 97 |
|------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-5. Influence de la pression et la température sur les<br>propriétés des phases condensées (Solide-Liquide) ..... | 98 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| 3-5-1. Influence de la pression (domaine des pressions<br>modérées)..... | 98 |
|--------------------------------------------------------------------------|----|

|                                         |    |
|-----------------------------------------|----|
| 3-5-2. Influence de la température..... | 99 |
|-----------------------------------------|----|

|                                                                                                 |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>CHAPITRE VI: Exercices et problèmes résolus se rapportant<br/>aux chapitres IV et V.....</b> | <b>103</b> |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

## **CHAPITRE VII: Etude des équilibres de phases des corps purs**

|                                                                                                              |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>1. CONDITIONS DE COEXISTENCE DE PLUSIEURS PHASES D'UN<br/>MEME CORPS - NOMBRE MAXIMAL DE PHASES .....</b> | <b>133</b> |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                 |            |
|-------------------------------------------------|------------|
| <b>2. EQUATION DE CLAUSIUS - CLAPEYRON.....</b> | <b>134</b> |
|-------------------------------------------------|------------|

|                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2-1. Transition liquide ( $\alpha$ ) $\rightarrow$ vapeur ( $\beta$ ) : vaporisation ..... | 135 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                         |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2-2. Transition solide ( $\alpha$ ) $\rightarrow$ vapeur ( $\beta$ ) : sublimation..... | 136 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                      |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 2-3. Transition solide ( $\alpha$ ) $\rightarrow$ liquide ( $\beta$ ) : fusion ..... | 137 |
|--------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                    |     |
|----------------------------------------------------|-----|
| 2-4. Equilibre entre variétés polymorphiques ..... | 138 |
|----------------------------------------------------|-----|

|                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3. DIAGRAMME DE PHASES P-T D'UN CORPS PUR<br>(SANS EXISTENCE DE VARIÉTÉS POLYMORPHIQUES)..... | 139 |
| 3-1. Description du diagramme de phases .....                                                 | 141 |
| 3-2. Transformations isobares, isothermes .....                                               | 142 |
| 3-2-1. Transformations isobares .....                                                         | 142 |
| 3-2-2. Transformations isothermes .....                                                       | 144 |
| 3-2-3. Détermination du point critique .....                                                  | 148 |

## CHAPITRE VIII: Description PVT des gaz réels

|                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 1. LE FACTEUR DE COMPRESSIBILITE $Z$ .....                                                               | 153 |
| 2. EQUATIONS D'ETAT SOUS FORME DU VIRIEL .....                                                           | 155 |
| 2.1. Température de BOYLE: .....                                                                         | 157 |
| 2.2. Mélanges de gaz réels .....                                                                         | 158 |
| 3. EQUATIONS D'ETAT EMPIRIQUES .....                                                                     | 159 |
| 3.1. Equation de VAN DER WAALS .....                                                                     | 159 |
| 3.2. Equations de REDLICH-KWONG .....                                                                    | 160 |
| 3.3. L'application des équations de VAN DER WAALS et de<br>REDLICH-KWONG aux mélanges .....              | 160 |
| 3.4. Equation de BEATTIE -BRIDGEMAN .....                                                                | 160 |
| 3.5. Equation de BERTHELOT .....                                                                         | 162 |
| 3.6. Les équations réduites et lois des états correspondants .....                                       | 162 |
| 3.6.1. L'équation réduite de VAN DER WAALS .....                                                         | 163 |
| 3.6.2. L'équation réduite de BERTHELOT .....                                                             | 165 |
| 4. FONCTIONS RESIDUELLES DES GAZ REELS .....                                                             | 168 |
| 4.1. Détermination des fonctions résiduelles: .....                                                      | 168 |
| 4.1.1. Premier exemple: Détermination de l'entropie<br>résiduelle .....                                  | 169 |
| 4.1.2. Deuxième exemple: Détermination de<br>l'enthalpie résiduelle .....                                | 170 |
| 4.1.3. Troisième exemple: Détermination de l'énergie<br>interne résiduelle du gaz de VAN DER WAALS ..... | 171 |

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.2. Concept de l'état standard du gaz .....                                                                                               | 173 |
| 4.3. Calcul des propriétés thermodynamiques des gaz réels à<br>partir des concepts de l'état standard et des fonctions<br>résiduelles..... | 173 |
| 5. EXPANSION DU GAZ REEL.....                                                                                                              | 176 |
| 5.1. Expérience de JOULE .....                                                                                                             | 176 |
| 5.2. Expérience de JOULE -THOMSON .....                                                                                                    | 178 |
| 5.2.1. Inversion de l'effet JOULE - THOMSON:<br>Température d'inversion.....                                                               | 180 |
| 5.2.2. Courbe d'inversion.....                                                                                                             | 182 |
| 6. FUGACITE DES GAZ REELS .....                                                                                                            | 183 |
| 6.1. Enthalpie libre d'un gaz parfait à température constante.....                                                                         | 184 |
| 6.2. Enthalpie libre du gaz réel à température constante.....                                                                              | 184 |
| 6.3. Détermination de la fugacité $f$ ou du coefficient de<br>fugacité $\gamma$ .....                                                      | 185 |
| CHAPITRE IX: Exercices et problèmes résolus se rapportant<br>aux chapitres VII et VIII.....                                                | 189 |
| BIBLIOGRAPHIE.....                                                                                                                         | 221 |
| Appendice 1.....                                                                                                                           | 223 |
| Appendice 2.....                                                                                                                           | 225 |
| Appendice 3.....                                                                                                                           | 227 |
| Appendice 4.....                                                                                                                           | 229 |
| Appendice 5 .....                                                                                                                          | 231 |
| Appendice 6 .....                                                                                                                          | 233 |
| Appendice 7 .....                                                                                                                          | 235 |