



Table des matières

Introduction	xxv
Glossaire	xxix
Chapitre 1 • Systèmes thermodynamiques	3
1.1 Systèmes thermodynamiques	3
1.2 État d'un système	4
1.3 Propriétés extensives et intensives	4
1.4 Transformation	5
1.5 Équilibre thermodynamique	5
1.6 Fonctions d'état	5
1.7 Processus réversibles ou quasi-statiques et processus irréversibles	6
1.8 Différentes expressions de la composition d'une solution	6
Chapitre 2 • Énergies de Gibbs et de Helmholtz	11
2.1 Rappels sur le deuxième principe et sur l'entropie	11
2.1.1 Généralités	11
2.1.2 Système étudié, système extérieur et système isolé	12
2.2 Énergie de Gibbs	13
2.3 Quelques propriétés de la fonction énergie de Gibbs	14
2.3.1 Variations de l'énergie de Gibbs avec la pression et la température	14
2.3.2 Équation de Gibbs – Helmholtz	15

Table des matières

2.4	Énergie de Helmholtz	16
2.5	Énergies de Gibbs et de Helmholtz, fonctions potentielles : potentiels thermodynamiques	17
2.5.1	Énergie potentielle et évolution d'un système mécanique . . .	17
2.5.2	Entropie et potentiel thermodynamique	18
2.5.3	Généralisation : définition d'un potentiel thermodynamique	18
Chapitre 3	• Escaping tendency et énergie de Gibbs molaire	19
3.1	Analogie de l'équilibre de distribution de la matière et de l'équilibre thermique entre deux corps	20
3.2	Énergie de Gibbs molaire d'une substance, mesure de son escaping tendency	20
3.3	Variation de l'énergie de Gibbs molaire d'un gaz parfait avec la pression	21
3.4	Variation de l'énergie de Gibbs accompagnant une réaction entre gaz parfaits	23
Chapitre 4	• Grandeurs molaires partielles	25
4.1	Systèmes fermés et ouverts	25
4.2	Nécessité d'introduire les grandeurs molaires partielles dans le cas de composés en solution	26
4.3	Définition des grandeurs molaires partielles	28
4.4	Signification physique des grandeurs molaires partielles	29
4.5	Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles	30
4.6	Équation fondamentale des grandeurs molaires partielles	30
4.7	Relations thermodynamiques entre grandeurs molaires partielles . . .	31
4.8	Détermination expérimentale des grandeurs molaires partielles	32
Chapitre 5	• Potentiel chimique ou énergie de Gibbs molaire partielle	33
5.1	Définitions du potentiel chimique	33
5.2	Signification physique du potentiel chimique – expression de l'équilibre	35
5.3	Quelques propriétés du potentiel chimique	36
5.4	Variation d'énergie de Gibbs accompagnant une transformation chimique	39

5.5	Force électromotrice d'une cellule électrochimique réversible et variation d'énergie de Gibbs accompagnant un processus se déroulant dans la cellule	39
Chapitre 6	• Survol du concept d'activité	41
6.1	Quelques propriétés de la grandeur activité – Activités et équilibre chimique	41
6.2	Activités et concentrations	42
6.3	Potentiel chimique et activité d'un composé	43
6.4	État standard et activité	43
6.5	Sur l'aspect arbitraire du choix de l'état standard	43
6.6	Activité et fugacité	44
6.7	Idéalité d'un système et interactions entre les particules le constituant	44
6.8	Forces intermoléculaires	45
6.9	Détermination des activités	46
6.10	Genèse du concept d'activité	46
Chapitre 7	• La grandeur fugacité	49
7.1	Définition de la fugacité d'un gaz pur	49
7.2	Potentiel chimique d'un gaz pur parfait ou réel en termes de fugacité	52
7.2.1	Cas d'un gaz parfait	52
7.2.2	Pour un gaz réel, des considérations analogues sont tenues ..	53
7.3	Fugacité des liquides et solides	53
7.4	Coefficient de fugacité d'un gaz réel	54
7.5	Retour sur l'état de référence	54
7.6	Variations de la fugacité avec la température et la pression	55
7.7	Signification physique de la fugacité	56
7.8	Expressions du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange de gaz parfaits	56
7.9	Fugacités et mélange de gaz réels	58
7.9.1	Expression du potentiel chimique des composants	58
7.9.2	Variation de la fugacité d'un composant d'un mélange gazeux avec la pression	59

Table des matières

7.9.3	Variation de la fugacité d'un composant d'un mélange de gaz réels avec la température	60
7.10	Détermination de la fugacité d'un gaz dans un mélange gazeux	61
7.11	Fugacité et équilibres hétérogènes	61
7.12	Autre utilisation de la fugacité	62
7.13	Fugacité et relation de Gibbs-Duhem	63
Chapitre 8	• Solutions idéales	65
8.1	Définition des solutions idéales	65
8.2	Solutions idéales, parfaites et suffisamment diluées	66
8.3	Loi de Raoult	67
8.3.1	Loi de Raoult au sens strict	67
8.3.2	Équivalence de la définition des solutions idéales et de la loi de Raoult	67
8.4	Comportement du deuxième composant d'un mélange liquide binaire lorsque le premier obéit à la loi de Raoult dans tout le domaine des concentrations	69
8.5	Solutions diluées : loi de Henry	70
8.5.1	Loi de Henry	70
8.5.2	Loi de Henry et autres expressions de la composition de la solution	72
8.6	Retour sur les différences entre lois de Henry et de Raoult	72
8.7	Intérêt fondamental des lois de Raoult et Henry	73
8.8	Conséquences de l'idéalité : enthalpies molaires partielles et volumes molaires partiels des composants d'une solution idéale	73
8.9	Lois de Raoult et de Henry et propriétés colligatives	74
8.10	La pression osmotique	74
8.11	Solutions non idéales	77
8.11.1	Relation de Margules	78
8.11.2	Relation de van Laar	78
Chapitre 9	• Définitions de l'activité	79
9.1	Définitions de l'activité	79
9.1.1	À partir de la notion de fugacité	80

9.1.2	À partir du concept de potentiel chimique	80
9.1.3	Conséquence du choix arbitraire de l'état standard	81
9.1.4	Définition du potentiel chimique standard d'une espèce	82
9.2	Coefficient d'activité	82
9.3	Premier aperçu sur la signification physique des grandeurs activité et coefficient d'activité	82
9.4	Retour sur l'état standard	84
9.5	Conséquences de l'arbitraire du choix de l'état standard	84
9.6	Quelques propriétés de la fonction activité	86
9.6.1	Dépendance de l'activité avec la pression	86
9.6.2	Dépendance de l'activité avec la température	86
Chapitre 10 • Activité des gaz		89
10.1	État standard usuel et activité d'un gaz pur	89
10.2	État standard usuel et activité d'un gaz dans un mélange gazeux	92
10.3	État de référence et état standard d'un gaz	93
10.4	Expression générale du potentiel chimique d'un gaz	94
10.5	Autres états standard	96
Chapitre 11 • Activités des non-électrolytes en solutions liquides		99
11.1	Rappel de la définition générale de l'activité	99
11.2	États standard de composés purs liquides ou solides	100
11.3	États standard de liquides en mélanges	100
11.4	États standard en solution	100
11.5	État standard, activité et coefficient d'activité du solvant	101
11.6	États standard, activités et coefficients d'activité des solutés	104
11.6.1	État standard rationnel	104
11.6.2	États standard pratiques	106
11.7	Relations entre les coefficients d'activité d'un même soluté dont la concentration est exprimée dans les différentes échelles de « concentration »	109
11.8	Dépendance des coefficients d'activité avec la température et la pression	110
11.8.1	Avec la température	111

11.8.2 Avec la pression	111
Chapitre 12 • Activités des électrolytes	113
12.1 Définitions	113
12.2 Considérations générales	114
12.3 Activité d'un électrolyte fort	115
12.3.1 Cas des électrolytes univalents	115
12.3.2 Cas des électrolytes multivalents	117
12.4 Activité des ions résultant de la dissociation des électrolytes forts	118
12.4.1 Électrolyte monovalent MA	118
12.4.2 Ions multivalents	122
12.4.3 Généralisation à un électrolyte fort quelconque	125
12.4.4 Activités des électrolytes faibles	126
Chapitre 13 • Détermination de l'activité des non-électrolytes	129
13.1 Activité d'un composant d'une solution binaire à partir de celle de l'autre composant	129
13.1.1 Activité du solvant en fonction de celle du soluté	130
13.1.2 Activité du soluté en fonction de celle du solvant	132
13.2 Détermination par mesure des pressions de vapeur	133
13.2.1 Activité du solvant a_1	134
13.2.2 Activité du soluté a_2	134
13.3 Activité du solvant à partir des points de congélation	137
13.3.1 Aspects généraux	137
13.3.2 Expression mathématique liant l'activité du solvant à son abaissement du point de congélation	137
13.3.3 Relation entre l'activité du solvant et la température	138
13.4 Activité du solvant et pression osmotique	141
13.5 Détermination des activités de non-électrolytes par mesure de forces électromotrices	142
13.5.1 Généralités	142
13.5.2 Exemple de la détermination de l'activité du thallium dans un amalgame	143
13.5.3 Détermination de l'activité du métal dans l'amalgame	144

13.5.4	Activité du mercure	146
13.6	Détermination des activités de non-électrolytes à l'aide de méthodes instrumentales diverses	147
13.7	Détermination des activités à partir de grandeurs d'excès et calcul des activités à partir de relations empiriques	147
13.8	Quelques résultats	148
Chapitre 14 • Détermination de l'activité des électrolytes 149		
14.1	Activité des électrolytes par mesure de l'abaissement du point de congélation du solvant	149
14.2	Utilisation de la méthode isopiétique	151
14.3	Activités à partir des coefficients osmotiques	153
14.3.1	Coefficient osmotique rationnel	154
14.3.2	Signification physique du coefficient osmotique rationnel	154
14.3.3	Coefficient osmotique molal (ou pratique) ϕ_m	155
14.3.4	Relation entre coefficients osmotiques rationnel et pratique	155
14.3.5	Intérêt théorique de la manipulation du coefficient osmotique pratique	156
14.3.6	Détermination du coefficient d'activité à partir du coefficient osmotique pratique	157
14.3.7	Intérêt pratique de l'introduction des coefficients osmotiques	158
14.4	Détermination des coefficients d'activité des solutés à partir des énergies de Gibbs d'excès	159
14.5	Détermination des coefficients d'activité des électrolytes par mesure de forces électromotrices	159
14.5.1	Détermination avec des cellules sans jonction liquide	159
14.5.2	Détermination avec des cellules avec transport	160
14.6	Détermination de l'activité des électrolytes à partir de mesures de leurs solubilités	162
Chapitre 15 • Relations de Debye–Hückel et relations voisines : calcul du coefficient d'activité d'un ion seul 165		
15.1	Impossibilité de déterminer expérimentalement l'activité d'un ion	166
15.2	Notion de force ionique	167
15.3	Influence de la force ionique sur l'activité des non-électrolytes	168

15.4	Comportement général des coefficients d'activité moyens des électrolytes	169
15.5	Relations de Debye-Hückel	171
15.5.1	Équation limite	171
15.5.2	Relation de Debye-Hückel élargie	172
15.5.3	Autres relations permettant le calcul du coefficient d'activité moyen d'un électrolyte	174
Chapitre 16	• Énergie de Gibbs d'excès et activités	177
16.1	Énergies de Gibbs de mélange et d'excès	177
16.1.1	Énergie de Gibbs de mélange	177
16.1.2	Énergie de Gibbs de mélange idéal	179
16.1.3	Énergie de Gibbs d'excès	179
16.2	Détermination des coefficients d'activité à partir des énergies de Gibbs d'excès	180
16.3	Variante : obtention simultanée du coefficient osmotique pratique et des coefficients d'activité des solutés à partir de l'énergie de Gibbs d'excès	180
16.4	Détermination des activités à partir de relations empiriques	183
16.5	Calcul des activités à partir des expressions des énergies de Gibbs d'excès	184
16.5.1	Solutions ne contenant pas d'électrolytes	185
16.5.2	Cas des solutions d'électrolytes	187
16.6	Quelques aspects méthodologiques en bref	189
16.7	Un exemple simple de fonction d'énergie de Gibbs molaire d'excès	189
16.8	Fondement théorique de l'expression de la fonction énergie de Gibbs d'excès d'un mélange simple : signification de w	191
Chapitre 17	• Constante d'équilibre, activités et énergie de Gibbs réactionnelle	193
17.1	Énergie de Gibbs réactionnelle	194
17.2	Expression de l'énergie de Gibbs réactionnelle en fonction des activités des réactifs et produits	195
17.3	Loi de l'équilibre, constante d'équilibre	196

17.4	Énergie de Gibbs réactionnelle standard et énergie de Gibbs réactionnelle	197
17.5	États standard choisis usuellement	199
17.6	Retour sur la « constance » des constantes d'équilibre	200
17.7	Constante d'équilibre en milieu gazeux homogène	200
17.8	Constantes d'équilibre de réactions en solutions homogènes résultant du mélange de plusieurs liquides totalement miscibles ...	201
17.9	Réactions en solutions diluées	202
17.10	Cas des systèmes hétérogènes	203
17.11	Variation de la constante d'équilibre avec la pression	204
17.12	Variation de la constante d'équilibre avec la température	205

Chapitre 18 • Obtention de constantes d'équilibre thermodynamiques

	pH : définitions et mesure	207
18.1	Détermination potentiométrique du coefficient d'activité moyen d'un acide fort	208
18.2	Détermination potentiométrique de la constante thermodynamique d'acidité d'un acide faible	210
18.3	Détermination potentiométrique du produit ionique de l'eau	212
18.4	Détermination conductométrique de la constante thermodynamique d'acidité d'un acide faible	212
18.5	La grandeur pH	215
18.5.1	Généralités-définition formelle du pH	215
18.5.2	Force électromotrice et grandeur pH	216
18.5.3	Définition opérationnelle du pH	217

Chapitre 19 • Principes généraux des calculs impliquant les activités

	d'espèces ioniques en solution	221
19.1	Difficulté de principe	222
19.2	Corrections de non-idéalité	222
19.3	Raisonnements suivis lors du calcul des concentrations des différentes espèces à l'équilibre	223
19.4	Prise en compte des activités	224
19.5	Réalisation des calculs	225

Table des matières

19.6 Détermination simultanée des concentrations, des activités et des constantes d'équilibre par voie informatique	226
19.6.1 Détermination pour un monoacide	227
19.6.2 Cas du diacide $H_2 A$	228
19.6.3 Obtention des constantes K_{a1} et K_{a2} sans tenir compte du problème des activités	229
19.6.4 Prise en compte des activités	230
Chapitre 20 • La thermodynamique statistique en bref	233
Chapitre 21 • Concept d'ensembles et postulats	235
21.1 Stratégie : ensembles et postulats	235
21.2 Mécanique quantique, équation de Schrödinger, états quanto-énergétiques	236
21.3 Le concept d'ensemble de systèmes	237
21.4 Postulats	239
Chapitre 22 • Ensemble canonique – Notion de distribution	241
22.1 Description de l'ensemble canonique (N, V, T imposées)	241
22.2 Stratégie suivie	242
22.3 Positionnement mathématique du problème	243
22.3.1 Notion de distribution	243
22.3.2 Notion de sous-distribution	244
22.3.3 Cas de plusieurs distributions	245
22.4 Obtention des P_j	247
22.4.1 Grand nombre de distributions : méthode du terme maximal	247
22.4.2 Calculs	248
Chapitre 23 • Grandeurs thermodynamiques dans le cadre de l'ensemble canonique	251
23.1 Association énergie moyenne \bar{E} à l'énergie interne de la thermodynamique	252
23.2 Expression statistique de l'entropie	252

23.3	Fonction caractéristique de l'ensemble canonique	254
23.4	Calcul des grandeurs thermodynamiques à partir de la fonction caractéristique de l'ensemble canonique	255
23.4.1	L'entropie	256
23.4.2	La pression	256
23.4.3	L'énergie interne	256
23.4.4	Le potentiel chimique	256
23.5	États énergétiques E_j dégénérés et niveaux d'énergie	256
Chapitre 24 • Autres ensembles 257		
24.1	Ensemble grand-canonique ou grand-ensemble	257
24.1.1	Généralités	257
24.1.2	Grand ensemble et activité absolue	262
24.1.3	Cas de plusieurs constituants (grand ensemble)	262
24.2	Ensemble microcanonique. Relation de Boltzmann	263
24.3	Ensemble isotherme-isobare	265
Chapitre 25 • Systèmes de molécules ou « sous-systèmes » : indépendants, distinguables et non distinguables 267		
25.1	Signification de l'indépendance des molécules et « subsystemes »	268
25.2	Calcul de la fonction de partition dans le cas de molécules ou « subsystemes » indépendants et distinguables	268
25.2.1	Définition du système	268
25.2.2	Calcul de la fonction de partition	269
25.3	Molécules ou subsystemes indépendants et non-distinguables	270
Chapitre 26 • Gaz parfaits 271		
26.1	Définitions	271
26.2	Brève discussion autour de ces définitions	272
26.3	Types moléculaires des gaz parfaits et cas des mélanges	272
26.4	Équation d'état en thermodynamique statistique	273
26.5	Obtention de la loi des gaz parfaits à partir d'un ensemble de molécules identiques sans interactions mutuelles et non distinguables	273

26.6	Étude des gaz parfaits monoatomiques	275
26.6.1	Énergie de translation et énergie interne	275
26.6.2	Expression de la fonction de partition moléculaire de translation q^{tr}	276
26.6.3	Longueur d'onde thermique de de Broglie	276
26.6.4	Expression de $\ln Q$ en fonction des paramètres atomiques	276
26.6.5	Énergie de Helmholtz A	277
26.6.6	Pression	277
26.6.7	Énergie interne E	277
26.6.8	Entropie	278
26.6.9	Énergie de Gibbs G	278
26.6.10	Potentiel chimique μ	279
26.6.11	Potentiel chimique standard d'un gaz parfait	279
26.7	Mélange binaire de deux gaz parfaits monoatomiques	280
26.8	Loi des gaz parfaits à partir d'autres ensembles	280
26.9	Gaz parfaits polyatomiques	280

Chapitre 27	• Notion de configuration Fonction de partition canonique classique	285
27.1	Mécaniques classique et quantique	285
27.2	Mécaniques quantique et classique en thermodynamique statistique	286
27.3	Coordonnées cartésiennes des particules d'un système	286
27.4	Configuration du système	287
27.5	Coordonnées sphériques ϕ , θ , r d'une particule du système	288
27.6	Analogie classique de la fonction de partition canonique quantique	289
27.7	Condition d'utilisation des fonctions de partition classiques (1) et (3)	291
27.8	Exemples de maniement de la fonction de partition canonique classique. Cas des gaz parfaits	291

Chapitre 28	• Intégrale de configuration Fonctions de distribution moléculaires	295
28.1	Intégrale de configuration Z_N	295

28.2	Fonction densité de probabilité de base	297
28.3	Moyenne de toute fonction $F(\mathbb{R}^N)$	298
28.4	Fonctions de distribution moléculaires	298
28.4.1	Fonctions spécifiques	299
28.4.2	Fonctions génériques	300
28.4.3	Exemples	300
28.5	Fonction de corrélation par paire et fonction de distribution radiale	302
Chapitre 29	• Fonction de distribution radiale	305
29.1	Définition de la fonction de distribution radiale	305
29.2	Interprétation physique de la fonction de distribution radiale	306
29.3	Autre expression de la fonction de distribution radiale	307
29.4	Forme de la courbe $g(R)/R$	308
29.5	Expressions de la fonction de distribution radiale dans le cas de certains systèmes	309
29.5.1	Cas d'un gaz parfait	309
29.5.2	Fonction de distribution radiale d'un gaz de faible nombre de densité ρ	310
29.6	Méthodes d'obtention de la fonction de distribution radiale	311
Chapitre 30	• Fonction de distribution radiale et grandeurs thermodynamiques Calculs de l'énergie interne et de la pression du système	313
30.1	Hypothèse de la « pairwise additivity »	314
30.2	Principe de l'obtention des relations cherchées	315
30.3	Fonction de distribution radiale et énergie interne d'un système ...	317
30.4	Fonction de distribution radiale et pression du système. Équation d'état d'un gaz parfait	318
Chapitre 31	• Fonction de distribution radiale et coefficient de compressibilité isotherme d'un système	321
31.1	Fonction de distribution moléculaire générique dans le grand ensemble	322
31.2	Fonction de distribution radiale et coefficient de compressibilité isotherme du système	324

Chapitre 32	• Potentiel chimique et fonction de distribution radiale.	
	Introduction générale et formelle de l'activité et du coefficient d'activité	329
32.1	Relations générales	330
32.2	Cas d'un gaz parfait	330
32.3	Expression formelle générale du potentiel chimique lorsqu'il y a interactions entre les particules du système	332
32.4	Expression générale du potentiel chimique dans le cadre de l'hypothèse de la « pairwise additivity »	333
32.5	Signification générale du coefficient d'activité	335
32.6	Potentiel chimique et fonction de distribution radiale	336
32.7	Relation entre le potentiel chimique et la fonction G	337
Chapitre 33	• Gaz réels Coefficients du viriel en termes d'énergies potentielles d'interactions moléculaires Théorie de Mayer	341
33.1	Différence entre un gaz parfait et un gaz réel	342
33.2	Expansion du viriel	342
33.3	Coefficients du viriel et paramètres issus de la thermodynamique statistique	343
33.3.1	Établissement de la relation entre λ et $\bar{\rho}$	344
33.3.2	Expressions des paramètres du viriel $B_n(T)$ à l'aide des fonctions de partition canonique	346
33.4	Signification physique des coefficients du viriel dans le cas d'un gaz monoatomique en mécanique statistique	346
Chapitre 34	• Expression statistique de l'activité – Relation entre elle et la concentration dans le cas d'un gaz imparfait	351
34.1	Démarche suivie	352
34.2	Introduction de l'activité	352
34.3	Analogie de comportement de z et de ρ lorsque ρ tend vers zéro	354
34.4	Relation entre le nombre de densité ρ et l'activité z	355
34.5	Discussion de la relation entre activité et concentration	358
34.6	Relations entre le nombre de densité du gaz, son activité et les coefficients du viriel	358
34.7	Justification des calculs précédents. Bien-fondé de la définition de l'activité	359

34.8	Identité de Z'_N et de l'intégrale de configuration en thermodynamique statistique classique Z_N	361
34.9	Signification physique de l'activité d'un gaz	362
34.10	Définition de la fugacité	362
34.11	Coefficients du viriel et intégrales de configuration	363
Chapitre 35	• Activités des gaz dans un mélange de gaz réels	367
35.1	Activité des deux gaz	367
35.2	Potentiel chimique des deux composants en fonction de leurs pressions partielles	371
Chapitre 36	• Équilibre chimique entre gaz et thermodynamique statistique	373
36.1	Rappels : équilibres chimiques et thermodynamique classique	373
36.2	Constantes d'équilibre et fonctions de partition moléculaires des réactifs et produits : cas d'un mélange de gaz idéaux	374
36.3	Exemple simple : équilibre de dimérisation	376
36.4	Équilibre chimique entre gaz imparfaits	377
Chapitre 37	• Coefficients d'activité des gaz	381
37.1	Signification générale du coefficient d'activité	381
37.2	Expression du coefficient d'activité d'un gaz réel	384
Chapitre 38	• Activités et concentrations des non-électrolytes en solutions liquides diluées : étude de la pression osmotique	387
38.1	Différence essentielle entre les cas d'un mélange de gaz réels et d'une solution	388
38.2	Équilibre osmotique	388
38.3	Résultats de la théorie de McMillan-Mayer	389
38.4	Aspects fondamentaux de la théorie de McMillan-Mayer	390
38.5	Quelques aspects de la théorie de McMillan-Mayer	390
38.6	Obtention des relations (1) et (2)	394
Chapitre 39	• Relation activité – concentration des non-électrolytes en solutions liquides diluées à pression et température constantes	397
39.1	Phénomène physique étudié	398

39.2 Étude	398
39.2.1 Formalisme	398
39.2.2 Définition de l'activité	399
39.2.3 Calculs	400
39.3 Expression cherchée	402
Chapitre 40 • Coefficient d'activité d'un soluté	405
40.1 Expression du coefficient d'activité du soluté en termes de paramètres expérimentaux lors d'un phénomène de pression osmotique	405
40.2 Nouveau type de coefficient d'activité s'appliquant à l'étude de l'équilibre osmotique	408
40.3 Coefficient d'activité dans le cas d'un mélange binaire à température et pression constantes	409
Chapitre 41 • Fonctions de distribution moléculaires dans le cas de mélanges binaires	411
41.1 La notion de « pairwise additivity » dans le cas des mélanges	411
41.2 Densité de probabilité de base dans le système canonique	412
41.3 Fonctions de distribution moléculaires	413
Chapitre 42 • Théorie de Kirkwood-Buff Variations des potentiels chimiques des solutés avec leurs concentrations à température et pression constantes	415
42.1 Aperçu de la théorie de Kirkwood-Buff	416
42.2 Intégrales $G_{\alpha\beta}$ de Kirkwood-Buff	416
42.3 Différentes étapes de l'élaboration de la théorie de Kirkwood-Buff .	418
42.4 Première étape : expressions reliant les fonctions $G_{\alpha\beta}$ aux nombres de densité des composants	418
42.5 Deuxième étape : relations mathématiques entre certaines dérivées partielles invoquant les potentiels chimiques des différents composants	419
42.6 Troisième étape : expressions de grandeurs thermodynamiques en fonction des intégrales de Kirkwood-Buff	420
42.7 Quelques relations importantes issues de la théorie de Kirkwood-Buff	421

42.8	Expression de la dérivée du potentiel chimique d'un composant par rapport à sa fraction molaire à concentration molaire constante de l'autre composant	422
42.9	Quelques aspects de la théorie de Kirkwood-Buff	423

Chapitre 43	• Expressions du potentiel chimique des composants des solutions idéales de non-électrolytes	425
43.1	Rappels sur les solutions idéales	426
43.2	Solutions parfaites : mélanges de deux composés très semblables . . .	426
43.3	Solutions idéales : solutions très diluées	429

Chapitre 44	• Potentiels chimiques des composants de solutions binaires de non-électrolytes non idéales	433
44.1	Expression de la dérivée du potentiel chimique d'un composant d'une solution par rapport à sa fraction molaire	434
44.2	Potentiels chimiques des composants d'une solution dont le comportement s'écarte peu de celui d'une solution parfaite	434
44.3	Potentiels chimiques des composants de solutions non idéales, insuffisamment diluées	435
44.3.1	Potentiels chimiques dans les solutions diluées, non idéales, sur l'échelle des nombres de densité	435
44.3.2	Considérations supplémentaires concernant le potentiel chimique du soluté à température et pression constantes. Rôle de l'échelle de « concentration »	437
44.3.3	Potentiel chimique du solvant	438

Chapitre 45	• Expressions des coefficients d'activité et des activités en relation avec la théorie de Kirkwood-Buff	441
45.1	Généralités	442
45.2	Expressions de l'activité et du coefficient d'activité dans le cas des solutions symétriques non idéales	443
45.3	Expressions des coefficients d'activité et activités des composants de solutions diluées non idéales	445
45.4	Multiplicité des activités – autres types d'activité	448
45.5	Signification du paramètre Δ_{AB}	449

Chapitre 46 • Théorie de Debye-Hückel	451
46.1 Forces intermoléculaires	452
46.2 Stratégie suivie dans l'élaboration de la théorie de Debye-Hückel . .	453
46.3 Hypothèses sur lesquelles est fondée la théorie de Debye-Hückel . .	455
46.4 Représentation schématique de la solution d'un électrolyte	456
46.5 Équation de base de la théorie de Debye-Hückel : équation dite de Poisson-Boltzmann	457
46.6 Sur la légitimité de l'équation de Poisson-Boltzmann	459
46.7 Une solution de l'équation de Poisson-Boltzmann et conclusions . .	460
46.8 Équation limite de Debye-Hückel	462
46.8.1 Calcul du terme correctif d'énergie de Gibbs due aux interactions ions-ions	462
46.8.2 Expression du coefficient d'activité γ_x d'un ion	463
46.8.3 Introduction de la force ionique	463
46.8.4 Équation limite de Debye-Hückel	464
46.9 Accord de l'équation limite de Debye et Hückel avec l'expérience . .	465
46.9.1 Relation issue de l'équation limite dont les résultats peuvent être confrontés directement aux résultats expérimentaux	465
46.9.2 Accord de l'équation limite de Debye-Hückel avec l'expérience	466
46.10 Limitations de l'équation limite de Debye-Hückel	469
46.11 Causes possibles des limitations de l'équation de Debye-Hückel limite	470
46.12 Les ions ont des rayons finis : théorie de Debye-Hückel élargie . .	470
46.13 Discussion de la loi élargie de Debye et Hückel	471
46.14 Autres causes d'écart, par rapport à l'expérience, des lois de Debye-Hückel	472
46.14.1 Effet de la solvatation des ions de l'électrolyte	472
46.14.2 Adoption de la distribution de Boltzmann pour la densité ρ_r	473
46.14.3 Variation de la constante diélectrique au sein de la solution avec la concentration en ions	474
46.14.4 Formation de paires d'ions et d'agrégats supérieurs	474

46.14.5	Légitimité du développement en série de l'exponentielle Boltzmann	476
---------	---	-----

Chapitre 47	• Fonctions de distribution radiale et théorie des solutions d'électrolytes	477
47.1	Techniques de simulations informatiques	477
47.1.1	Généralités	478
47.1.2	Technique dite de « Monte Carlo »	479
47.1.3	Technique de dynamique moléculaire	480
47.1.4	Quelques remarques	480
47.2	Principe général de calcul des coefficients d'activité des électrolytes à l'aide de la théorie de Kirkwood-Buff	481
47.3	Fonctions de distribution radiale et la théorie correspondante des électrolytes	481
47.3.1	Fonctions de distribution radiales impliquant des interactions entre deux espèces	481
47.3.2	Utilisation de fonctions de distribution radiale plus complexes	482
47.4	Théorie de Debye-Hückel et fonction de distribution radiale	483
47.4.1	Fonction de distribution radiale en théorie de Debye-Hückel	483
47.4.2	Quelques avantages de l'approche via les fonctions de distribution radiale	483
47.5	Quelques résultats	484
Chapitre 48	• Le concept d'activité en rétrospective	485
48.1	Définition générale de l'activité selon Lewis	485
48.2	Intérêt de l'introduction de l'activité	486
48.3	Solutions idéales. Causes des écarts à l'idéalité	487
48.4	Coefficient d'activité	488
48.5	Pluralité des activités d'un composé dans un même état thermodynamique	488
48.6	Caractère arbitraire de la définition d'une activité. État standard ...	488
48.7	États standard choisis usuellement et activités correspondantes ...	489

Table des matières

48.8	Activités et constantes d'équilibre et variations d'énergie de Gibbs accompagnant un processus	490
48.9	Autre définition de l'activité d'un composé.	490
48.10	Coefficients d'activité, activités et écarts à l'idéalité dans le cas d'un liquide ou d'une solution	491
48.11	Activités des non-électrolytes et grandeurs moléculaires	491
48.12	Activités des électrolytes – expression des activités et des coefficients d'activité d'électrolytes en termes de paramètres moléculaires.	494
48.13	Détermination des activités	497
Appendice A • Quelques compléments mathématiques et physiques 499		
Appendice B • Relation entre l'activité a_{ci} et la fugacité d'un gaz 505		
Appendice C • Intégration de la relation : $d \ln a_{\pm} = d\theta / \nu \lambda m + \alpha \theta d\theta / \nu m$. 507		
Appendice D • Détermination avec des cellules avec transfert 509		
Appendice E • Tables de Kielland 513		
Appendice F • Fonction de partition canonique classique 517		
Appendice G • Calcul de la dérivée : $(\partial \ln [q^N Z_N / N !] / \partial T)_{V,N}$ 525		
Appendice H • Calcul de l'expression : $p = kT (\partial \ln Z_N / \partial V)_{T,N}$ 527		
Appendice I • Expression de l'écart-type d'une série statistique 529		
Appendice J • Démonstration de la relation : $kT (\partial \langle \bar{N} \rangle / \partial \mu)_{V,T} = \overline{N^2} - (\overline{N})^2$ 531		
Appendice K • Établissement de la relation $\mu = kT \ln(\rho \Lambda^3 q^{-1}) + \rho \int_0^1 d\xi \int_0^\infty U(R) g(R, \xi) 4\pi R^2 dR$ 533		

Appendice L	• Fonctions de partition dans la théorie de McMillan-Mayer	537
Appendice M	• Relations entre π et les coefficients du viriel et avec le nombre de densité ρ_2 (1 ^{re} étape)	541
Appendice N	• Relations entre π et les coefficients du viriel et avec le nombre de densité ρ_2 (2 ^e étape)	545
Appendice O	• Signification du rapport $\Delta_N \Delta_0^{N-1} / \Delta_1^N$ (cf. chapitre 31) . . .	549
Appendice P	• Travail effectué et énergie d'interactions électrostatiques	551
Appendice Q	• Relation de Poisson	553
Appendice R	• Changement de coordonnées dans l'équation de Poisson . . .	557
Appendice S	• Exponentielle utilisée dans l'équation de Poisson-Boltzmann	559
Appendice T	• Résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann et conséquences	561
	T.1 Solution de l'équation différentielle	561
	T.2 Densité de charge à la distance r de l'ion central	562
	T.3 Charge totale en excès autour de l'ion central	562
	T.4 Lieu de la charge maximale autour de l'ion central	563
	T.5 Potentiel électrostatique dû seulement à l'atmosphère ionique	563
Appendice U	• Équation élargie de Debye-Hückel	565
Appendice V	• Démonstration que la fonction pV est caractéristique de l'ensemble grand canonique	569
Quelques auteurs		571
Bibliographie		573