

Nouveau cours de chimie

Jean-Claude MALLET
Roger FOURNIÉ

CHIMIE
COURS 2^e ANNÉE
MP/PT - PSI - PC

I. Thermodynamique
chimique

s'intègre

PRÉPAS SCIENTIFIQUES

DUNOD

1. Thermodynamique chimique

Ce cours de chimie présente, en deux volumes, la partie commune des programmes de **2^e année** des nouvelles filières **MP/PT, PSI et PC**.

Les auteurs se sont efforcés d'utiliser une **méthodologie efficace** : un modèle est construit à partir des faits puis utilisé pour aboutir à des résultats théoriques. Soumis à l'épreuve de **la réalité expérimentale**, ce modèle peut être affiné ou corrigé. La partie purement formelle et calculatoire est réduite au minimum indispensable. Le texte contient de nombreux commentaires sur la signification physique des résultats et leurs domaines de validité.

Les remarques, en marge, **rappellent un point précis** ou donnent la signification d'un terme qui peut avoir été oublié. Elles apportent également **un approfondissement ponctuel** sur une idée développée dans le texte.

À la fin de chaque chapitre, une rubrique **"acquérir-assimiler"** résume les concepts et définitions fondamentales, les résultats à mémoriser, des applications simples permettant de vérifier que l'essentiel est bien compris, et enfin des exercices dont les solutions sont données en fin d'ouvrage.

Jean-Claude Mallet et *Roger Fournié* sont professeurs en PC* respectivement au lycée Saint-Louis et au lycée Buffon, à Paris.

À paraître: 2. Chimie des matériaux inorganiques

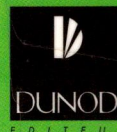
J'intègre c'est un objectif qui a donné son nom à une collection d'ouvrages pour les classes préparatoires aux grandes écoles.

Cette collection comprend trois types de livres : des *manuels* pour l'acquisition des connaissances fondamentales, des recueils *d'exercices d'entraînement* ainsi que des livres de *problèmes résolus* tous régulièrement mis à jour pour la maîtrise des connaissances.



9 782100 031559

Code 043155
ISBN 2 10 003155 4



Converture : L'atelier Cerce

Table des matières

Avant-propos VII

CHAPITRE 1 - Application des deux principes de la thermodynamique à la réaction chimique 1

1. Énergie interne d'un système 2
 - 1.1. Rappel des principales définitions 2
 - 1.2. Le premier principe 3
 - 1.3. Échanges de travail 5
 - 1.4. Échanges de chaleur 5
 2. La fonction enthalpie 7
 - 2.1. Particularités des réactions chimiques 7
 - 2.2. Choix d'une définition pour l'enthalpie 8
 - 2.3. Enthalpies de formation 10
 - 2.4. Un exemple d'utilisation 13
 3. La fonction entropie 14
 - 3.1. Un énoncé du second principe 14
 - 3.2. Entropies molaires standard 15
 - 3.3. Le troisième principe 16
 - 3.4. Commentaires sur quelques valeurs 17
 4. La fonction enthalpie libre G 17
 - 4.1. La fonction énergie libre F 18
 - 4.2. La fonction enthalpie libre G 19
 - 4.3. Expressions différentielles des fonctions d'état 21
 - 4.4. La relation de Gibbs-Helmholtz 22
- Acquérir 24 • Assimiler 25*

CHAPITRE 2 - Le potentiel chimique 27

1. Grandeurs molaires partielles 28
 - 1.1. Une approche expérimentale 28
 - 1.2. Définition des grandeurs molaires partielles 29
 - 1.3. Retour sur les volumes molaires 31
 2. Le potentiel chimique 35
 - 2.1. Définition 35
 - 2.2. Relations liant le potentiel chimique aux autres grandeurs molaires partielles 37
 - 2.3. Expressions des fonctions d'état 39
 3. Potentiels chimiques des corps purs 40
 - 3.1. Cas des gaz parfaits 40
 - 3.2. Le cas des gaz réels 41
 - 3.3. Corps purs solides et liquides 42
 - 3.4. Influence de la température 43
 4. Construction et utilisation des tables thermodynamiques 44
 - 4.1. Grandeurs standard de formation 44
 - 4.2. Grandeurs molaires standard 47
 - 4.3. Un exemple d'utilisation 49
- Acquérir 52 • Assimiler 53*

CHAPITRE 3 -Grandeurs thermodynamiques en mélange Grandeurs en solution 55

1. Équilibres physiques de diffusion 56
 - 1.1. Présentation expérimentale 56
 - 1.2. Condition générale d'équilibre 57
 - 1.3. Changements d'état du corps pur 58
2. Équilibre liquide-vapeur du corps pur 59
 - 2.1. La relation de Clausius-Clapeyron 59
 - 2.2. Vapeur sèche, vapeur saturante 61
 - 2.3. Calcul de grandeurs molaires standard 62
3. Potentiels chimiques en mélange 63
 - 3.1. Gaz parfaits en mélange 64
 - 3.2. Mélanges liquides idéaux 67
 - 3.3. Conséquences 70
 - 3.4. Mélanges liquides réels 71
4. Études en solution 76
 - 4.1. Résultats expérimentaux 76
 - 4.2. Conséquences pour le potentiel chimique 79
 - 4.3. Justification théorique 82
 - 4.4. Utilisation de la variable molalité 83
 - 4.5. Cas des solutions aqueuses 88
 - 4.6. Une détermination expérimentale 89

Acquérir 92 • Assimiler 93

CHAPITRE 4 -Évolution et équilibre des systèmes chimiques 95

1. Évolution des systèmes chimiques 96
 - 1.1. Un exemple en guise d'introduction 96
 - 1.2. L'avancement 99
 - 1.3. Système de de Donder, système de Gibbs 100
2. L'affinité chimique 104
 - 2.1. Définitions 104
 - 2.2. Création d'entropie du fait de la réaction 105
 - 2.3. Affinité chimique et potentiels chimiques 106
 - 2.4. Réaction en phase homogène gazeuse 107
 - 2.5. Cas particulier des équilibres hétérogènes 110
3. Grandeurs des réactions de référence 113
 - 3.1. Définitions 113
 - 3.2. Variation des grandeurs standard de réaction selon T 115
 - 3.3. Enthalpie libre standard de réaction $\partial_r G_T^0$ 116
 - 3.4. Expression linéarisée de $\partial_r G_T^0$ avec T 117
 - 3.5. La relation de Van't Hoff 118
4. Équilibres chimiques en phase homogène gazeuse 120
 - 4.1. Une démarche type 120
 - 4.2. Amélioration du taux de réaction 123
 - 4.3. Retour sur la variation des grandeurs thermodynamiques 124

Acquérir 130 • Assimiler 131

CHAPITRE 5 -Déplacement des équilibres chimiques 133

1. Variance et règle des phases 134
 - 1.1. Dénombrements 134
 - 1.2. Règle des phases 135
 - 1.3. Facteurs de l'équilibre 137
 - 1.4. Variances effectives 138

2. Avancement, déplacement, rupture 139
 - 2.1. Perturbation, relaxation 139
 - 2.2. Études du déplacement 140
 - 2.3. Rupture de l'équilibre 142
 3. Déplacement de l'équilibre par action de la température 144
 - 3.1. Rappels de résultats thermodynamiques 144
 - 3.2. Expression de l'affinité élémentaire 145
 - 3.3. Conséquences : le principe de modération 146
 4. Influence de la pression 146
 - 4.1. Rappels de résultats obtenus 146
 - 4.2. Expression de l'affinité élémentaire dA 148
 - 4.3. Influence d'une variation de volume 149
 5. Déplacements d'équilibres des systèmes ouverts 150
 - 5.1. Introduction isotherme et isochore d'un constituant actif 150
 - 5.2. Introduction isotherme et isobare d'un constituant actif 152
 - 5.3. Additions de constituants inertes 155
 - 5.4. Optimisation : les proportions stoechiométriques 156
- Acquérir* 158 • *Assimiler* 159

CHAPITRE 6 - Équilibres chimiques hétérogènes 161

1. Particularités des équilibres hétérogènes 162
 - 1.1. Un exemple simple 162
 - 1.2. Réactions solides-gaz 165
 - 1.3. Réactions totales 167
 - 1.4. Réactions avec ou sans précipitation 172
2. Réactions d'oxydation des métaux par le dioxygène 174
 - 2.1. Construction de diagrammes d'Ellingham 174
 - 2.2. Corrélations structurales 178
 - 2.3. Prévion des réactions à l'aide d'un diagramme 179
3. La corrosion sèche 181
 - 3.1. Pression de corrosion 181
 - 3.2. Comportement d'un métal au chauffage 183
 - 3.3. Signification des régions dans le plan 185
4. Stabilité thermodynamique des espèces 186
 - 4.1. Diagramme pour le carbone et ses oxydes 186
 - 4.2. Étude thermodynamique de l'équilibre de Boudouard 189
 - 4.3. Stabilité du monoxyde de carbone 191
 - 4.4. Le fer et ses oxydes 195

Acquérir 200 • *Assimiler* 201

CHAPITRE 7 - Équilibres liquide-vapeur des systèmes binaires 203

1. Exploitations de la variance 204
 - 1.1. Système binaire monophasé 204
 - 1.2. Système binaire diphasé 205
 - 1.3. Système binaire triphasé 206
 - 1.4. Conclusion 207
2. Miscibilité totale à l'état liquide 207
 - 2.1. Mélanges liquides idéaux 208
 - 2.2. Théorème des moments chimiques appliqué aux systèmes diphasés 211
 - 2.3. Mélanges liquides réels 213
 - 2.4. Azéotropie 215
 - 2.5. Théorème de Gibbs-Konovalov 217
 - 2.6. Loi de l'ébulliométrie de Raoult 218

3. Miscibilité partielle à l'état liquide 222
3.1. Diagrammes d'équilibres liquide-liquide 222 3.2. Diagrammes d'équilibres liquide-vapeur 223
4. Miscibilité nulle à l'état liquide 225
4.1. Diagramme d'équilibres liquide-vapeur 225 4.2. Théorème des moments chimiques appliqué aux systèmes triphasés 227
5. Distillation fractionnée, azéotropique, hétéroazéotropique 228
5.1. Distillation fractionnée 228 5.2. Distillation azéotropique 230
5.3. Distillation hétéroazéotropique 231

Acquérir 232 • *Assimiler* 233

CHAPITRE 8 - Équilibres solide-liquide des systèmes binaires 235

1. Miscibilité nulle à l'état solide 236
1.1. Eutexie 236 1.2. Courbe d'analyse thermique 239 1.3. Quelques applications des mélanges eutectiques 239 1.4. Loi de la cryométrie de Raoult 240
2. Formation de composés définis 243
2.1. Définitions 243 2.2. Diagramme d'équilibres solide-liquide 244
2.3. Retour sur le théorème des moments chimiques 246
3. Miscibilité totale à l'état solide 247
3.1. Diagrammes de phases sans extremum 247 3.2. Diagrammes de phases avec extremum 248

4. Exemples d'eutectiques et de composés définis : les racémiques 249

Acquérir 252 • *Assimiler* 253

Solution des exercices 255

Index 269