

l'intégrale

TOUT-EN-UN

MP|PT

B. FOSSET, J.-B. BAUDIN, F. LAHITÈTE

Chimie tout-en-un

**CONFORME
AU NOUVEAU
PROGRAMME**

Tout le programme

Le cours de référence

Des approches documentaires

Des exercices et des problèmes

Tous les corrigés détaillés

DUNOD

Chimie

tout-en-un

Les « Tout-en-un » J'intègre vous proposent le **cours de référence** en classes préparatoires scientifiques, ainsi que de nombreux exercices et problèmes intégralement résolus.

Entièrement réécrits pour être conformes à la réforme des **programmes 2014**, les ouvrages J'intègre sont les **compagnons de votre réussite**.

Un cours complet et conforme au nouveau programme

- **Toutes les notions** sont abordées dans le strict respect des programmes.
- **De nombreux exemples, des illustrations et des remarques pédagogiques** vous aident à bien comprendre le cours.
- **Des approches documentaires** vous sont proposées en complément du cours.

Des exercices et problèmes d'entraînement

- Dans chaque chapitre, **un grand nombre d'exercices** pour bien assimiler le cours et vous entraîner.
- Les énoncés sont classés par **difficulté progressive**.
- Les problèmes sont en grande partie **extraits de sujets de concours**.

Tous les corrigés détaillés

- Tous les exercices et problèmes sont **intégralement résolus** afin de pouvoir travailler en parfaite autonomie.

BRUNO FOSSET
est professeur en MP
au lycée Henri IV à
Paris.

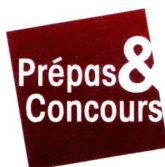
JEAN-BERNARD BAUDIN
est sous-directeur du
département de Chimie
de l'École normale
supérieure de la rue
d'Ulm à Paris.

FRÉDÉRIC LAHITÈTE
est professeur en PC
au lycée Louis Barthou
à Pau.



9 782100 713707

2955574
ISBN 978-2-10-071370-7



www.prepas-et-concours.fr
Pour en savoir plus sur les prépas et concours



Table des matières

1	Vers la thermodynamique chimique	1
1	Description d'un système thermodynamique	1
1.1	Système et Univers	1
1.2	Variables d'état et fonctions d'état	1
1.3	Extensivité et intensivité	3
2	Rappels sur les fonctions à plusieurs variables	4
2.1	Différentielle et dérivée partielle	4
2.2	Théorème de SCHWARZ	5
3	Premier principe de la thermodynamique	5
3.1	Énoncé	5
3.2	Expression différentielle	6
4	Second principe de la thermodynamique	7
4.1	Énoncé	7
4.2	Expression différentielle	7
4.3	Transformations quasi-statiques, transformations réversibles	8
5	Les fonctions d'état utilisées	10
5.1	Énergie interne et entropie	10
5.2	Autres fonctions rencontrées	11
5.3	Notion de potentiels thermodynamiques	11
	Synthèse	15
	Exercices	16
2	Le potentiel chimique du corps pur	19
1	Le potentiel chimique du corps pur	19
1.1	Description thermodynamique d'un corps pur	19
1.2	Cas d'un système ouvert	22
1.3	Entropie molaire absolue	28
1.4	Capacités thermiques molaires	31
1.5	Étude de l'entropie molaire absolue de quelques substances	35
1.6	Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	36
2	Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur	40
2.1	Condition d'équilibre de phase	40

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	45
2.3	Représentation graphique des équilibres	50
	Synthèse	53
	Exercices	54
3	Thermodynamique des systèmes à plusieurs constituants	63
1	Définition du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	63
1.1	Variables de GIBBS	63
1.2	Expression de la différentielle de l'enthalpie libre	64
1.3	Conséquences	65
2	Relations entre grandeurs molaires partielles	66
2.1	En utilisant les relations entre fonctions d'état	66
2.2	À partir du théorème de SCHWARZ	66
2.3	Relation de GIBBS-HELMHOLZ	67
2.4	Relation de GIBBS-DUHEM	68
3	Équilibre de phase	68
3.1	Réunion de deux sous-systèmes	68
3.2	Différentielle de l'enthalpie libre totale	68
3.3	Évolution spontanée d'un système évoluant à température et pression fixées	69
3.4	Évolution spontanée d'un système évoluant sous contraintes extérieures	69
4	Expressions du potentiel chimique	70
4.1	Propriétés générales du potentiel chimique	70
4.2	Constituant d'un mélange de gaz	71
4.3	Constituant très majoritaire en phase condensée	71
4.4	Cas des mélanges idéaux	71
4.5	Cas des solutions diluées	71
4.6	Les potentiels chimiques standard de référence	72
4.7	Limitation des expressions proposées	72
	Synthèse	73
	Exercices	74
4	Équilibres chimiques	79
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	79
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	79
1.2	Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique	81
1.3	La création d'entropie due à la réaction chimique	83
1.4	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction . . .	85
1.5	Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique : opérateur de LEWIS	86
2	Constante d'équilibre	87
2.1	Expression des potentiels chimiques	87
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	90
2.3	Constante d'équilibre standard	90

2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	91
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	93
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	99
3	Utilisation de données thermodynamiques	105
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$	105
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	107
3.3	Enthalpie standard de liaison (supplément)	109
3.4	Enthalpie réticulaire (compléments)	113
	Synthèse	116
	Exercices	117
5	Optimisation d'un procédé chimique	155
1	Mesure du déplacement de l'équilibre	155
2	Paramètres influençant la position d'un équilibre	155
2.1	Notion de variance d'un équilibre	156
2.2	Facteurs pratiques à disposition de l'opérateur	159
3	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	159
3.1	Exemple de l'oxydation d'un métal (solide ou liquide) par le dioxygène	159
3.2	Intérêt et limitation de la situation de rupture d'équilibre	160
4	Optimisation des paramètres intensifs (T et p)	160
4.1	Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction	160
4.2	Dépendance du quotient de réaction avec l'avancement de la réaction	161
4.3	Influence de la température	162
4.4	Influence de la pression	163
4.5	Principe de modération de LE CHATELIER	164
5	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel	164
5.1	Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale	164
5.2	Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la compo- sition initiale	165
5.3	Conclusion	167
6	Au delà de la thermodynamique	167
6.1	Synthèse de l'ammoniac	167
6.2	Conversion du méthane	167
	Synthèse	168
	Exercices	174
6	Thermodynamique de l'oxydoréduction	195
1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge	195
1.1	Échange d'énergie	195
1.2	Écriture différentielle du premier principe	195
1.3	Condition d'évolution réversible	197

TABLE DES MATIÈRES

2	Réactions d'oxydoréduction	198
2.1	Utilisation des potentiels de NERNST	198
2.2	Enthalpie libre électrochimique	200
2.3	Réaction chimique et création d'entropie	201
3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	202
4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique	205
4.1	Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard	205
4.2	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de changement de phase	206
4.3	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction acide-base	207
4.4	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de complexation	207
4.5	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de précipitation	208
	Synthèse	210
	Exercices	211
7	Cinétique de l'oxydoréduction	233
1	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	233
1.1	Générateurs et récepteurs	233
1.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction	234
1.3	Montage à trois électrodes	235
1.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques	237
1.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	245
1.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	250
1.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	251
1.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	255
2	Phénomènes de corrosion	256
2.1	Formes de corrosions, étude thermodynamique	256
2.2	Étude cinétique des phénomènes de corrosion	258
2.3	Luttes contre la corrosion	262
	Synthèse	264
	Exercices	276

Index

309