

Bruno FOSSET | Jean-Bernard BAUDIN | Frédéric LAHITÈTE

CHIMIE

PSI-PSI*

TOUT-EN-UN

- Tout le programme
- Le cours de référence
- Des approches documentaires
- Des exercices et des problèmes
- Tous les corrigés détaillés

3^e édition

DUNOD

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	2
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	34
1.6	Propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	35
2	Le potentiel chimique pour l'étude des équilibres diphasés du corps pur	39
2.1	Condition d'équilibre de phase	39

TABLE DES MATIÈRES

2.2	Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	45
2.3	Représentation graphique des équilibres	49
	Synthèse	51
	Exercices	52
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	83
4	Équilibres chimiques	91
1	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	91
1.1	Description de l'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	91
1.2	Application du second principe à un système siège d'une réaction chimique	93
1.3	La création d'entropie due à la réaction chimique	95
1.4	Évolution d'un système et signe de l'enthalpie libre de réaction	97
1.5	Enthalpie libre de réaction et potentiel chimique : opérateur de LEWIS	98
2	Constante d'équilibre	99
2.1	Expression des potentiels chimiques	99
2.2	Expression de l'enthalpie libre de réaction	102
2.3	Constante d'équilibre standard	102

2.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	103
2.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	105
2.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	111
3	Utilisation de données thermodynamiques	117
3.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$	118
3.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	119
3.3	Enthalpie standard de liaison (supplément)	121
3.4	Enthalpie réticulaire (compléments)	125
	Synthèse	128
	Exercices	129
	Optimisation d'un procédé chimique	173
1	Mesure du déplacement de l'équilibre	173
2	Paramètres influençant la position d'un équilibre	173
2.1	Notion de variance d'un équilibre	174
2.2	Facteurs pratiques à disposition de l'opérateur	177
3	Équilibre chimique et rupture d'équilibre	177
3.1	Exemple de l'oxydation d'un métal (solide ou liquide) par le dioxygène	177
3.2	Intérêt et limitation de la situation de rupture d'équilibre	178
4	Optimisation des paramètres intensifs (T et p)	178
4.1	Expression de l'enthalpie libre de réaction en fonction de la constante d'équilibre et du quotient de réaction	178
4.2	Dépendance du quotient de réaction avec l'avancement de la réaction	179
4.3	Influence de la température	180
4.4	Influence de la pression	181
4.5	Principe de modération de LE CHATELIER	182
5	Optimisation de la composition initiale du mélange réactionnel	182
5.1	Optimisation de la fraction molaire en ammoniac par choix de la composition initiale	182
5.2	Optimisation de l'avancement en ammoniac par choix de la compo- sition initiale	183
5.3	Conclusion	185
6	Au-delà de la thermodynamique	185
6.1	Synthèse de l'ammoniac	185
6.2	Conversion du méthane	185
	Synthèse	186
	Exercices	192
6	Diagrammes binaires liquide/solide	219
1	Principes de construction d'un diagramme binaire	219
1.1	Variance et phases présentes	219
1.2	Grandeurs représentées	221
1.3	Théorème des moments chimiques	224

TABLE DES MATIÈRES

2	Analyse thermique. Étude expérimentale	227
2.1	Allure des courbes de refroidissement	228
2.2	Interprétation qualitative des courbes de refroidissement	228
2.3	Modélisation des systèmes	229
2.4	Autres méthodes expérimentales	232
3	Observation des diagrammes	233
3.1	Construction du diagramme binaire à partir des courbes de refroidissement	233
3.2	Diagrammes binaires à un seul fuseau	234
3.3	Diagrammes à deux fuseaux	237
3.4	Non-miscibilité à l'état solide	237
3.5	Miscibilité partielle à l'état solide (supplément)	240
3.6	Existence de composés définis	240
3.7	Composé défini et théorème des moments	243
4	Études théoriques (compléments)	245
4.1	Une phase solide mélange solide idéal, une phase liquide mélange idéal	246
4.2	Deux phases solides non miscibles et une phase liquide mélange idéal	248
4.3	Une phase liquide, une phase solide, existence d'un extremum	250
	Synthèse	252
	Exercices	256
7	Thermodynamique de l'oxydoréduction	277
1	Description d'un système thermodynamique avec transfert de charge	277
1.1	Échange d'énergie	277
1.2	Écriture différentielle du premier principe	277
1.3	Condition d'évolution réversible	279
2	Réactions d'oxydoréduction	280
2.1	Utilisation des potentiels de NERNST	280
2.2	Enthalpie libre électrochimique	282
2.3	Réaction chimique et création d'entropie	283
3	Utilisation de l'enthalpie libre standard électrochimique pour la détermination des grandeurs standard de réaction	284
4	Application de l'enthalpie libre standard électrochimique	287
4.1	Détermination de la constante d'équilibre d'une réaction d'oxydoréduction à partir des potentiels standard	287
4.2	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de changement de phase	288
4.3	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction acide-base	289
4.4	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de complexation	289
4.5	Couplage d'une réaction rédox avec une réaction de précipitation	290
	Synthèse	292
	Exercices	293

8	Cinétique de l'oxydoréduction	317
1	Cinétique des réactions d'oxydoréduction	317
1.1	Générateurs et récepteurs	317
1.2	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction .	318
1.3	Montage à trois électrodes	319
1.4	Facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques . . .	322
1.5	Utilisation des courbes intensité-potentiel	329
1.6	Oxydation et réduction de l'eau solvant	334
1.7	Choix des électrodes pour une électrolyse préparative	335
1.8	Aspects quantitatifs des réactions électrochimiques	339
1.9	Estimation de l'épaisseur d'un dépôt électrolytique	340
2	Phénomènes de corrosion	342
2.1	Formes de corrosions, étude thermodynamique	342
2.2	Étude cinétique des phénomènes de corrosion	344
2.3	Luttes contre la corrosion	348
	Synthèse	350
	Exercices	362