

l'intègre

Sous la direction de :
Bruno Fosset

Jean-Bernard Baudin
Frédéric Lahitète
Valéry Prévost

CHIMIE

TOUT – EN – UN
MP • PT

Le cours de référence

- Un cours complet et conforme au programme
- De nombreux exercices et problèmes
- Tous les corrigés détaillés

DUNOD

Table des matières

1 Premier et second principes appliqués à la thermodynamique des systèmes chimiques

1.	Premier principe	1
1.1	Système et Univers	1
1.2	Variables d'état et fonctions d'état	2
1.3	Extensivité et intensivité	4
1.4	Premier principe de la thermodynamique	4
1.5	Second principe de la thermodynamique	6
2.	Les fonctions d'état utilisées	9
2.1	Énergie interne et entropie	9
2.2	Autres fonctions rencontrées	10
2.3	Application à l'étude de l'évolution de systèmes sous contraintes extérieures	10
2.4	Caractère extensif des fonctions U , S , H , V , F et G	12

2 Le potentiel chimique du corps pur

1.	Description thermodynamique d'un corps pur	13
1.1	Quantité de matière	13
1.2	Grandeurs molaires	14
1.3	Variables d'état	14
1.4	Variables canoniques associées à une fonction d'état	15
2.	Cas d'un système ouvert	16
2.1	Introduction au potentiel chimique du corps pur	16
2.2	Premières conséquences	17
2.3	Potentiel chimique et grandeurs molaires	18

2.4	Dérivées premières du potentiel chimique	19
2.5	Dérivées secondes du potentiel chimique	20
2.6	Relation de GIBBS-HELMHOLTZ	23
3.	Entropie molaire absolue	24
3.1	Troisième principe de la thermodynamique ou principe de NERNST	24
3.2	Détermination de l'entropie molaire absolue	24
3.3	Capacités thermiques molaires	26
4.	Étude de l'entropie molaire absolue de quelques espèces	34
4.1	Les gaz	34
4.2	Les liquides	35
4.3	Les solides	35
5.	Quelques expressions et propriétés du potentiel chimique d'un corps pur	36
5.1	Cas des gaz parfaits	36
5.2	Cas des gaz réels	38
5.3	Potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée	41
Exercices		48

3 Équilibres diphasés du corps pur

1.	Notion de phase	51
1.1	Introduction	51
1.2	Phase et ordre	52
1.3	Diversité des phases	53
2.	Condition d'équilibre de phase	55
2.1	Système étudié ; modélisation	55
2.2	Critères d'évolution d'un système	55
2.3	Système évoluant à température et pression fixées	56
2.4	Système évoluant à température et volume fixés	57
2.5	Conséquence de l'existence de la condition d'équilibre	58
3.	Relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	59
3.1	Démonstration	59
3.2	Chaleur latente de changement d'état	60
3.3	Volumes molaires	61
3.4	Interprétation de la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON	61
4.	Représentation graphique des équilibres	63
4.1	Diagramme (T, p)	63
4.2	Diagramme (V_m, p) (isothermes d' ANDREWS)	64
Exercices		68

4 Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange

1.	Grandeurs molaires partielles associées à un constituant d'un mélange	71
1.1	Compléments sur les fonctions de plusieurs variables	71
1.2	Variables de GIBBS	72
1.3	Définition d'une grandeur molaire partielle	73
1.4	Relation de GIBBS-DUHEM	73
1.5	Exemple du volume molaire partiel	74
1.6	Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange	76
1.7	Relations entre grandeurs molaires partielles	78
1.8	Équilibre de phase	80
2.	Potentiel chimique d'un gaz dans un mélange gazeux	82
2.1	Les gaz parfaits	82
2.2	Cas d'un mélange de gaz réels	83
3.	Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange en phase condensée	84
3.1	Étude expérimentale	84
3.2	Expression du potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal	87
3.3	Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange réel	89
3.4	Interprétation physique des coefficients d'activité	89
4.	Solutions	93
4.1	Applications de la relation de GIBBS-DUHEM	93
4.2	Comportement asymptotique du potentiel chimique	94
4.3	Lien avec la loi de HENRY	96
5.	Différentes expressions du potentiel chimique	96
	Exercices	100

5 Équilibres chimiques

1.	Avancement d'une réaction	105
1.1	Stœchiométrie d'une réaction	105
1.2	Variable de DE DONDER	106
1.3	Utilisation de la variable de DE DONDER	107
1.4	Généralisation aux systèmes sièges de plusieurs réactions chimiques	109
2.	Critères d'évolution d'un système siège d'une réaction chimique	110
2.1	Position du problème	110
2.2	Introduction du second principe	111

2.3	Relation entre affinité chimique et fonctions d'état usuelles	111
2.4	Évolution d'un système et signe de l'affinité	113
2.5	Lien entre affinité chimique et potentiel chimique	113
3.	Constante d'équilibre	113
3.1	Expression des potentiels chimiques	113
3.2	Expression de l'affinité chimique	115
3.3	Constante d'équilibre standard	116
3.4	Influence de la température sur la constante d'équilibre	117
3.5	Relations entre grandeurs standard de réaction	119
3.6	Utilisation des grandeurs de réaction pour le calcul de variation de fonction au cours d'une réaction chimique	125
4.	Utilisation de données thermodynamiques	128
4.1	Calcul de l'entropie standard de réaction à $T = 298\text{ K}$	128
4.2	Calcul de l'enthalpie standard de réaction	129
4.3	Énergie de liaison	131
4.4	Calcul des enthalpies standard de réaction à des températures différentes de 298 K	135
1	Diffusion de la matière	137
2	Cellules biologiques	137
3	Différents modes de transports actifs	138
4	Couplage scalaire/vecteur	138
5	Un exemple	138
	Exercices	139
	Problèmes	145

6 Déplacements d'équilibres

1.	Variance	157
1.1	Définition	157
1.2	Règle de GIBBS	158
1.3	Influence des conditions initiales	159
1.4	Conséquences sur l'évolution d'un système chimique	160
2.	Déplacements d'équilibre	162
2.1	Position du problème	162
2.2	Expression de l'affinité chimique	162
2.3	Influence de la température	164
2.4	Influence de la pression pour des réactions gaz/solide	165
2.5	Influence de la dilution des réactions faisant intervenir un solvant, des solutés et des solides purs	165
2.6	Introduction de constituants chimiques	166

Exercices	174
Problèmes	178

7 Diagrammes d'ELLINGHAM

1.	Écriture des réactions d'oxydation	185
1.1	Choix d'une convention d'écriture	185
1.2	Grandeurs standard de réaction	186
1.3	Calcul de la variance	188
2.	Construction et signification du diagramme d'ELLINGHAM . . .	189
2.1	Une première démarche	189
2.2	Une réinterprétation du diagramme	190
2.3	Partition du plan pour un élément et ses oxydes	193
2.4	Structure générale des diagrammes d'ELLINGHAM	200
3.	Utilisation du diagramme pour la prévision des conditions de réduction d'un oxyde	201
3.1	Cas de réaction entre solides	201
3.2	L'exemple de la réduction des oxydes de fer	203
Exercices		211
Problèmes		214

8 Diagrammes binaires

1.	Généralités sur les diagrammes binaires	229
1.1	Règle des phases	229
1.2	Théorème des moments chimiques	232
1.3	Fraction molaire et fraction massique	234
2.	Étude expérimentale des systèmes binaires biphasiques liquide/vapeur	235
2.1	Principe de l'étude	235
2.2	Types de diagrammes obtenus	235
2.3	Utilisation de ces diagrammes	239
2.4	Cas particulier du point azéotropique (homoazéotrope)	240
2.5	À propos de la variance	241
3.	Études théoriques	242
3.1	Étude des mélanges idéaux	242
3.2	Étude des mélanges réels	246

4.	Application des diagrammes binaires liquide/vapeur à la distillation fractionnée	247
4.1	Les dispositifs expérimentaux	247
4.2	Purification d'un mélange idéal	250
4.3	Purification d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à maximum	251
4.4	Purification d'un mélange binaire réel avec homoazéotrope à minimum	252
5.	Diagrammes binaires liquide/liquide/vapeur	252
5.1	Les deux possibilités : utilisation de la règle des phases	252
5.2	Utilisation du diagramme binaire où les deux liquides sont non miscibles	254
5.3	Équation des courbes de rosée	255
5.4	Lecture d'un diagramme binaire avec miscibilité partielle	257
1	La formation du pétrole	259
2	Le raffinage du pétrole	259
3	Le dessalage	260
4	La distillation sous pression atmosphérique	260
5	La distillation sous vide du résidu atmosphérique	261
6	La distillation des essences et le fractionnement des gaz	261
	Exercices	262
	Problèmes	265

9 Oxydoréduction. Diagrammes potentiel-pH

1.	Thermochimie appliquée aux réactions d'oxydoréduction	274
1.1	Potentiel de GALVANI et potentiel électrochimique	274
1.2	Force électromotrice d'une pile et potentiel d'oxydoréduction. Affinité chimique	278
1.3	Enthalpie libre standard de réaction associée à une demi-équation d'oxydoréduction	284
1.4	Applications	285
2.	Tracé du diagramme E –pH de l'eau, principales conventions	291
2.1	Conventions de tracé et de frontière	291
2.2	Diagramme E –pH de l'eau	292
3.	Diagramme E –pH du fer	294
3.1	Conventions, diagramme de situation	295
3.2	Équations des frontières	297
3.3	Utilisation du diagramme	301

4.	Diagramme E –pH du zinc	301
4.1	Conventions, diagramme de situation	301
4.2	Équations des frontières	303
4.3	Utilisation du diagramme	304
4.4	Mise en œuvre industrielle	306
5.	Diagramme E –pH du cuivre	309
5.1	Conventions, diagramme de situation	309
5.2	Équations des frontières	311
6.	Généralisation : diagrammes E –pL	315
6.1	Exemple simple, diagramme E –pSCN	315
6.2	Présentation du diagramme complet	317
Exercices		321
Problèmes		325

10 Phénomènes de corrosion

1.	Étude thermodynamique	331
1.1	Domaine de stabilité d'une espèce	332
1.2	Choix du pH	333
1.3	Influence de la présence d'autres espèces en solution	334
2.	Description des phénomènes cinétiques se déroulant à une électrode	335
2.1	L'intensité : une mesure de la vitesse de réaction d'oxydoréduction	335
2.2	Le montage à trois électrodes	336
2.3	Les facteurs influençant la cinétique des réactions électrochimiques	339
2.4	Dégagement du dihydrogène à la surface des métaux	341
3.	Application à la corrosion des métaux en présence d'eau	342
3.1	La protection d'un métal par protection d'une couche d'oxyde	342
3.2	Autres moyens de protection apparentés	343
3.3	Protection par potentiel imposé	343
3.4	Protection par anode sacrificielle	343
Exercices		347

Corrigés des exercices et des problèmes	351
Corrigés des exercices du chapitre 2	351
Corrigés des exercices du chapitre 3	359
Corrections des exercices du chapitre 4	365
Corrigés des exercices chapitre 5	372
Corrigés des problèmes du chapitre 5	387
Corrigés des exercices chapitre 6	415
Corrigés des problèmes du chapitre 6	425
Corrigés des exercices du chapitre 7	438
Corrigés des problèmes du chapitre 7	442
Corrigés des exercices chapitre 8	464
Corrigés des problèmes chapitre 8	470
Corrigés des exercices du chapitre 9	482
Corrigés des problèmes du chapitre 9	489
Corrigés des exercices chapitre 10	503
Index	509