

H Répa

Thermodynamique Chimique

2^{de} année
PC-PC*

Exercices et problèmes
corrigés

H HACHETTE
Supérieur

Sommaire

Préface	3
Sommaire	4
Chapitre 1 : Principes de la thermodynamique - Fonctions d'état	7
1 Composition d'un système en phase liquide	12
2 Paramètres liés à une phase gazeuse	12
3 Composition d'un système en phase solide	12
4 État d'un système gazeux par mesure de pression	12
5 État d'un système par mesure de masse volumique	13
6 Densité gazeuse	13
7 ** État d'un système par mesure de densité gazeuse	13
8 Composition d'un mélange gazeux	14
9 Variations des fonctions thermodynamiques des gaz parfaits	14
10 Vaporisation et variation d'énergie interne	14
11 * Vaporisation et variation d'entropie avec la pression	14
12 Vaporisation et variation d'entropie avec la température	15
13 Variation d'enthalpie libre d'un liquide lors d'une compression isotherme	15
14 Variation d'entropie lors d'un transfert de chaleur	15
15 * Sens du transfert de chaleur entre deux sous-systèmes	16
16 * Ébullition de l'eau	16
17 * Sublimation du carbone	16
Chapitre 2 : Potentiel chimique	24
1 Grandeurs molaires partielles dans les mélanges idéaux. Comparaison aux grandeurs molaires des corps purs	29
2 Volume molaire partiel	29
3 * Volume molaire partiel et molalité	29
4 Potentiel chimique d'un gaz parfait	30
5 Potentiel chimique d'un constituant en mélange condensé idéal	30
6 Potentiel chimique d'un constituant en mélange liquide non idéal	31
7 Comparaison des potentiels chimiques standard lorsque la variable de composition change	31
8 Potentiel chimique et molalité	32
9 Solution solide idéale	32
10 Variation du potentiel chimique d'un solide avec la pression	32
11 ** Application de la relation de Gibbs-Duhem	33
12 ** Expression du potentiel chimique d'un gaz réel	33
13 ** Potentiel chimique et facteur de fugacité d'un gaz réel à partir d'un modèle	34
14 Loi de Raoult	34
15 Compositions des phases d'un mélange idéal en équilibre liquide-vapeur	35
16 Calcul de la solubilité des gaz à partir de la loi de Henry	35
17 ** Réciprocité entre lois de Raoult et de Henry	35
18 Détermination de coefficients d'activité	36
19 Étude thermodynamique du mélange eau-nitrate d'éthylammonium	36
Chapitre 3 : Grandeurs de réaction	55
1 Relation entre $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r U^\circ$	59
2 États standard de référence des éléments	59
3 Réactions de formation	59
Calculs d'enthalpies standard de réaction	
4 Liaison carbone carbone dans le diamant	60
5 Atomisation et formation du 1-chloropropan-2-ol	60
6 Enthalpie réticulaire de l'oxyde de nickel	60
7 Enthalpie standard de réactions d'hydratation	61
8 ** Thermodynamique de l'électron solvaté dans l'eau	61

	Grandeurs standard de réaction et température	
9	Formation du chlorure d'hydrogène et équilibre Deacon	62
10	Réaction de Boudouard	63
11	Évolution du tétraéthylplomb dans l'atmosphère	64
12	Déshydratation du gypse	64
13	Entropie absolue du diiode en fonction de la température	65
14	Ion hydronium et électron conventionnel	66
15	Grandeurs standard des ions	66
16	Température et pression d'explosion	67
	Chapitre 4 : Évolution et équilibre	78
	<i>Calcul de constante d'équilibre</i>	
1	Produit ionique de l'eau	81
2	Dismutation du dichlore	81
	<i>Sens d'évolution d'un système donné et équilibre</i>	
3	Affinité chimique et couplage. Changement d'état de référence	81
	<i>Un seul équilibre. Influence de la température</i>	
4	Variation de la constante d'équilibre K° en fonction de T	82
5	Équilibre de dissociation du chlorure de sulfuryle	83
	<i>Équilibres simultanés</i>	
6	Dissociation du sulfate de manganèse	83
7	Équilibres d'estérification avec deux alcools et un acide	84
8	Détermination indirecte de la constante d'équilibre de l'équilibre de Boudouard	84
9	Équilibres de partage entre deux phases et de complexation du diiode.	
	Interprétation des données des tables	85
10	Calcul de variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation	87
11	Étude de l'équilibre de synthèse du méthanol	87
12	Équilibre de synthèse de SO_3	88
	Chapitre 5 : Variance	100
	<i>Systèmes physico-chimiques monophasés mettant en jeu un seul équilibre</i>	
1	Synthèse de l'ammoniac	103
2	Influence de la pression	103
	<i>Systèmes physico-chimiques polyphasés mettant en jeu un seul équilibre</i>	
3	Grillage de la blende	104
4	Réduction de la magnétite par l'hydrogène	104
5	Dissociation d'un solide	105
	<i>Systèmes physico-chimiques mettant en jeu plusieurs équilibres simultanés</i>	
6	Dimérisation du dioxyde d'azote	105
7	Conversion du méthane et du monoxyde de carbone	105
	<i>Présence de constituants inactifs</i>	
8	Oxydation en présence de dioxygène ou d'air	106
9	Pyrometallurgie du mercure	107
	<i>Équilibre ne mettant en jeu que des phases condensées</i>	
10	Mélanges de magnésium et de silicium	107
11	Oxydes de fer	107
	<i>Variance, équilibre et rupture</i>	
12	Dissociation du carbamate d'ammonium	108
13	Dissociation simultanée de deux carbonates	108
	<i>Équilibres impliquant des solutions et des ions</i>	
14	Solution aqueuse de chlorure de sodium	108
15	Solution de sulfure d'hydrogène saturée	109
16	Extraction liquide-liquide	109

Chapitre 6 : Déplacements d'équilibre	122
<i>Sens du déplacement par variation de température ou de pression</i>	
1 Lois de Van't Hoff et de Le Chatelier	126
2 Détermination d'une variation	126
Ajout de constituant	
3 Déplacement d'équilibre en phase aqueuse	126
4 Déplacement de l'équilibre de formation d'eau par addition d'air	127
5 Déplacement d'équilibre pour un système polyphasé	128
6 Rendement et proportions stœchiométriques	128
Problèmes généraux : variance, relation à l'équilibre, petits déplacements	
7 Étude de l'équilibre de Deacon	128
8 Équilibres fer, oxydes de fer, hydrogène, eau	129
9 Deux équilibres simultanés	130
10 Stabilité thermodynamique des oxydes	131
11 Synthèse industrielle de l'éthanol	131
Chapitre 7 : Équilibres binaires solide-liquide	149
<i>Miscibilité totale dans les états solide et liquide</i>	
1 Binaire solide-liquide or-argent	153
2 Diagramme binaire cuivre-nickel	154
3 Purification d'un semi-conducteur par la méthode de la fusion de zone	154
<i>Diagramme avec eutectique</i>	
4 Diagramme d'équilibre solide-liquide du mélange naphthalène ?-naphtol	155
5 Équation des courbes du diagramme binaire benzène-diphényle	156
<i>Diagramme avec composés définis</i>	
6 Étude de l'alliage aluminium-hafnium	157
7 Étude de l'alliage nickel-bore	158
8 Étude de l'alliage zinc-arsenic	159
9 Diagramme de phases de céramiques contenant du silicium	159
10 Mélange réfrigérant glace-sel	162
Chapitre 8 : Équilibres binaires liquide-vapeur	179
<i>Équilibre liquide-vapeur de mélanges idéaux</i>	
1 Mélange de bromobenzène et chlorobenzène. Diagramme isotherme	185
2 Équilibre liquide-vapeur du mélange styrène-éthylbenzène. Diagramme isobare. Distillation	185
<i>Équilibre liquide-vapeur de mélanges non idéaux</i>	
3 Étude du binaire argent-cuivre à 1 423 K	187
4 Distillation d'un mélange binaire zinc-cadmium	188
<i>Diagrammes binaires avec azéotrope</i>	
5 Mélange eau-propanol	189
6 * Démonstration du théorème de Gibbs-Konovalov	190
<i>Diagrammes binaires avec non-miscibilité à l'état liquide</i>	
7 Équilibre liquide-vapeur des mélanges eau et naphthalène	190
8 Étude du diagramme binaire liquide-vapeur eau-quinoléine	191
<i>Osmose</i>	
9 Pression osmotique et déterminations de masses molaires	192
<i>Ébulliométrie</i>	
10 Détermination d'une masse molaire par la méthode ébulliométrique	194