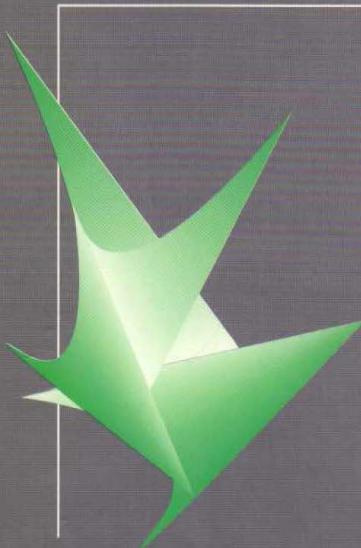


BRÉNON-AUDAT  
BUSQUET – MESNIL



# THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE



COURS

1<sup>er</sup> Cycle  
Classes Préparatoires

H HACHETTE  
*Supérieur*

# SOMMAIRE

## Chapitre 1.

SYSTÈME : DÉFINITIONS, DESCRIPTION .....	7
1. Définitions-Généralités .....	7
2. Description d'un système chimique .....	17
CQFR.....	27

## Chapitre 2.

PRINCIPES DE LA THERMODYNAMIQUE ET FONCTIONS D'ÉTAT $U, H, S, A, G$ .....	28
1. Postulats et définitions.....	29
2. Expressions des différentielles des fonctions d'état.....	34
3. Les fonctions d'état du corps pur monophasé.....	38
4. Conditions d'évolution spontanée et d'équilibre.....	41
CQFR.....	44

## Chapitre 3.

POTENTIEL CHIMIQUE .....	45
1. Définition.....	45
2. Différentielles des fonctions d'état .....	46
3. Grandeurs molaires partielles .....	47
4. Variation du potentiel chimique avec la température et la pression .....	52
5. Expressions du potentiel chimique.....	54
6. Etats standard ; grandeurs standard .....	64
7. Équilibres binaires isothermes liquide-vapeur .....	72
CQFR.....	79

## Chapitre 4.

GRANDEURS DE RÉACTION .....	81
1. Définition.....	81
2. Signification des grandeurs de réaction.....	84
3. Relations fondamentales.....	88
4. Conventions relatives aux grandeurs de réaction .....	90
5. Calcul des grandeurs standard de réaction .....	99
6. Variation des grandeurs standard avec la température .....	103
7. Chaleurs de réaction .....	106
CQFR.....	112

## Chapitre 5.

ÉVOLUTION ET ÉQUILIBRE .....	114
1. Conditions d'évolution et d'équilibre .....	114
2. Expression de $\Delta_r G$ , de l'affinité chimique $\mathcal{A}$ et de la constante d'équilibre $K^\circ$ pour une réaction .....	119
3. Équilibre. Relation de Guldberg et Waage .....	122
4. Signification et utilité de $\Delta_r G$ et de $\Delta_r G^\circ$ .....	131
5. Influence de la température sur $K^\circ$ .....	138
CQFR.....	141

**Chapitre 6.**

VARIANCE .....	143
1. Description du système physico-chimique en équilibre .....	143
2. Variance d'un système physico-chimique en équilibre .....	144
3. Calcul de la variance .....	145
4. Systèmes particularisés. Nombre de degrés de liberté .....	151
5. Variance, équilibre et rupture .....	152
6. Intérêt de la notion de variance .....	156
CQFR.....	156

**Chapitre 7.**

DÉPLACEMENT DE L'ÉQUILIBRE CHIMIQUE .....	157
1. Généralités.....	157
2. Loi générale de modération .....	159
3. Perturbation infinitésimale d'un paramètre.....	159
4. Variation de température à pression constante .....	161
5. Variation de pression à température constante .....	163
6. Addition de constituant actif .....	166
7. Déplacement d'équilibre par ajout d'un constituant inactif .....	172
8. Perturbation finie, sens du déplacement.....	175
9. Détermination de l'état d'équilibre.....	176
CQFR.....	179

**Chapitre 8.**

ENTHALPIE LIBRE STANDARD DES RÉACTIONS D'OXYDATION.	
DIAGRAMME D'ELLINGHAM.....	181
1. Observations expérimentales.....	181
2. Obtention du diagramme d'Ellingham.....	182
3. Possibilité de réactions d'oxydations.....	189
4. Réduction d'un oxyde 1 par un réducteur 2 .....	194
5. Autres diagrammes d'Ellingham .....	200
CQFR.....	204

**Chapitre 9.**

ÉQUILIBRES DE CHANGEMENT DE PHASE .....	205
1. Généralités .....	205
2. Changements d'état du corps pur .....	207
3. Étude des équilibres binaires liquide-vapeur.....	216
4. Diagrammes binaires solide liquide isobares .....	234
5. L'osmose .....	258
CQFR.....	261

**Chapitre 10.**

THERMODYNAMIQUE DE L'OXYDORÉDUCTION .....	263
1. Définitions et conventions .....	263
2. Formule de Nernst .....	269
3. Prévision des réactions .....	274
4. Calculs de $E^\circ$ (ox/red) .....	280
CQFR.....	283

Notations .....

285

Index .....

287