

H *Prépa*

Thermodynamique  
Chimique

2<sup>de</sup> année  
PC-PC\*

Exercices et problèmes  
corrigés

 HACHETTE  
Supérieur

# Sommaire

Préface .....	3
Sommaire .....	4
<b>Chapitre 1 : Principes de la thermodynamique - Fonctions d'état .....</b>	<b>7</b>
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
<b>Chapitre 2 : Potentiel chimique .....</b>	<b>24</b>
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
<b>Chapitre 3 : Grandeurs de réaction .....</b>	<b>55</b>
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
<b>Calculs d'enthalpies standard de réaction</b>	
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



	<b>Grandeurs standard de réaction et température</b>	
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 diode 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
	<b>Chapitre 4 : Évolution et équilibre</b>	<b>78</b>
	<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 $K^\circ$ 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 diode.	
10	Interprétation des données des tables	85
11	Calcul de variation d'enthalpie libre au cours d'une transformation	87
12	Étude de l'équilibre de synthèse du méthanol	87
13	Équilibre de synthèse de $\text{SO}_3$	88
	<b>Chapitre 5 : Variance</b>	<b>100</b>
	<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

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