

SCIENCES SUP

*Cours et exercices corrigés*

Licence 1<sup>re</sup>, 2<sup>e</sup> et 3<sup>e</sup> années • IUT • CPGE

# THERMODYNAMIQUE & ÉQUILIBRES CHIMIQUES

2<sup>e</sup> édition

*Alain Gruger*

DUNOD

# Table des matières

<i>Avant-propos</i>	III
<b>PARTIE 1. DÉFINITIONS ET OUTILS</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1. Préliminaires</b>	<b>3</b>
1.1. Système thermodynamique	3
1.2. Description d'un système	3
1.3. Contenu d'un système macroscopique	4
1.4. Description d'un système à l'échelle macroscopique	5
1.5. Système à l'équilibre. Système hors d'équilibre	6
1.6. Variables d'état et fonction d'état	7
1.7. Transformation. Processus de transformation	9
<i>À retenir</i>	13
<b>Chapitre 2. Le premier principe de la thermodynamique</b>	<b>16</b>
2.1. Énoncé	16
2.2. Énergies associées à un système	16
2.3. Le premier principe et le système fermé	17
<i>À retenir</i>	27
<b>Chapitre 3. Le deuxième principe de la thermodynamique</b>	<b>29</b>
3.1. Insuffisance du premier principe. Nécessité d'un principe d'évolution	29
3.2. Énoncé du deuxième principe de la thermodynamique	29
3.3. Nature particulière de l'énergie calorifique	30
3.4. Le second principe et le système isolé	32
3.5. Le second principe et le système fermé	33
<i>À retenir</i>	41
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	43
<i>Solutions abrégées</i>	44
<b>Chapitre 4. Représentation conventionnelle d'un phénomène physico-chimique. Avancement de réaction</b>	<b>45</b>
4.1. Équation-bilan	45
4.2. Réactifs et produits de réaction conventionnels	46
4.3. Nombres stœchiométriques	46
4.4. Proportions stœchiométriques. Proportions non stœchiométriques	47
4.5. Évolution de la constitution d'un système au cours d'une réaction chimique	47
<i>À retenir</i>	51
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	52
<i>Solutions abrégées</i>	53

<b>Chapitre 5. Caractéristiques thermodynamiques des équations-bilan</b>	<b>54</b>
5.1. États standard	54
5.2. Grandeurs standard de réaction	56
5.3. Grandeurs molaires standard d'un corps pur	58
5.4. Calcul des grandeurs standard de réaction associées à une équation-bilan explicitée	65
<i>À retenir</i>	72
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	74
<i>Solutions abrégées</i>	75
<b>PARTIE 2. APPLICATION DE LA THERMODYNAMIQUE AUX PHÉNOMÈNES PHYSICO-CHIMIQUES</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre 6. Thermochimie</b>	<b>79</b>
6.1. Mesure des chaleurs de réaction	79
6.2. Température maximale au cours d'une explosion. Température maximale d'une flamme	89
<i>À retenir</i>	92
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	94
<i>Solutions abrégées</i>	95
<b>Chapitre 7. Critère d'évolution spontanée d'un système réactionnel fermé. Constante thermodynamique</b>	<b>96</b>
7.1. Réaction monotherme et monobare effectuée sans mise en jeu de travail utile	96
7.2. Constante d'équilibre thermodynamique	105
<i>À retenir</i>	113
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	115
<i>Solutions abrégées</i>	117
<b>Chapitre 8. Équilibre chimique. Terme d'une réaction</b>	<b>118</b>
8.1. Système physico-chimique monophasé à l'équilibre ; solutions gazeuses, solutions liquides	119
8.2. Système physico-chimique polyphasé à l'équilibre	126
<i>À retenir</i>	131
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	134
<i>Solutions abrégées</i>	136
<b>Chapitre 9. Équilibre de changement d'état d'un corps pur</b>	<b>138</b>
9.1. Généralités	138
9.2. Changements d'état ou transitions de phase d'un corps pur	138
9.3. Relation de Clapeyron	139
9.4. Équilibre de vaporisation	140
9.5. Équilibre de sublimation	146
9.6. Équilibre de fusion	147

9.7. Équilibre de transformation de deux variétés allotropiques	148
9.8. Retard à la solidification, à la liquéfaction. Retard à la transformation de deux espèces allotropiques	149
9.9. Diagramme des changements d'état (ou diagrammes d'états) d'un corps pur	150
<i>À retenir</i>	153
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	155
<i>Solutions abrégées</i>	156
<b>Chapitre 10. Équilibres acido-basiques dans l'eau</b>	<b>158</b>
10.1. Différents concepts relatifs aux notions d'acide et de base	158
10.2. Réactions acido-basiques	160
10.3. Force acide (ou basique) des couples acide/base conjuguée	162
10.4. Acidité des solutions aqueuses diluées d'acide ou de base	167
10.5. Titrages acido-basiques en milieux aqueux	193
10.6. Solution tampon	202
<i>À retenir</i>	212
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	216
<i>Solutions abrégées</i>	218
<b>Chapitre 11. Équilibres d'oxydoréduction</b>	<b>221</b>
11.1. Préliminaires	221
11.2. Réaction d'oxydoréduction par voie chimique	226
11.3. Réaction d'oxydoréduction par voie électrochimique	226
11.4. Thermodynamique et réaction électrochimique	232
11.5. Détermination du potentiel d'équilibre électrochimique d'une électrode	235
11.6. Application des potentiels standard	240
11.7. Mesure du pH d'une solution aqueuse	250
11.8. Cellule de concentration	251
11.9. Électrolyse	252
11.10. Titration redox en milieux aqueux	253
<i>À retenir</i>	259
<i>Exercices d'application et de synthèse</i>	262
<i>Solutions abrégées</i>	264
<b>Problèmes d'examen</b>	<b>266</b>
<b>Annexes</b>	<b>280</b>
A.1. Grandeurs thermodynamiques molaires standard de composés inorganiques	280
A.2. Grandeurs thermodynamiques molaires standard de composés organiques	281
A.3. Forces acides et basiques de quelques couples acide/base conjuguée, dans l'eau à 298 K	281
A.4. Valeurs des potentiels standard de quelques couples redox dans l'eau	282
<b>Index</b>	<b>283</b>