B. 54 - 13
T. 1 EX. 8

SERIE SCHAUM

CLYDE R. METZ

CHIMIE PHYSIQUE 1

COURS ET PROBLÈMES

422 EXERCICES RESOLUS

Table des matières

Pages

Chapitre 1. Les gaz et la théorie cinétique

Température et pression 1
1.1 Echelles de température 1
1.2 Pression 1

Les lois des gaz parfaits 2
1.3 Loi de Boyle-Mariotte 2
1.4 Loi de Gay-Lussac 2
1.5 La loi des gaz parfaits 3
1.6 Loi de Dalton (pressions partielles) 3
1.7 Loi de Graham (diffusion) 4

Gaz réels 5
1.8 Equation de Van der Waals 5
1.9 Equations du viriel 5
1.10 Cœfficient de compressibilité 6
1.11 Point critique 6

Masses molaires 8
1.12 Masse molaire d'un gaz parfait 8
1.13 Masse molaire d'un gaz réel 9

Théorie cinétique des gaz 9
1.14 Hypothèses 9
1.15 Expressions de l'énergie cinétique 10
1.16 Distribution des vitesses 10

Paramètres de collision 12
1.17 Viscosité 12
1.18 Libre parcours moyen 12
1.19 Nombre de collisions 13
1.20 Diffusion 13

Chapitre 2. Le premier principe de la thermodynamique

Energie interne, travail et chaleur 24
2.1 L'énergie interne 24
2.2 Le travail 25
2.3 Chaleur 26

Expression mathématique du premier principe 27
2.4 Enoncé 27
2.5 Processus à volume constant 27
2.6 L'enthalpie et les processus à pression constante 27

Chaleur spécifique molaire 28
2.7 Définitions 28
2.8 Expressions de la chaleur spécifique molaire 29
2.9 Relation entre C_P et C_V 30

Applications du premier principe 31
2.10 Détente isotherme et réversible d'un gaz parfait 31
2.11 Détente isotherme et isobare d'un gaz parfait 31
2.12 Changement de phase isotherme et isobare 32
2.13 Détente adiabatique et réversible d'un gaz parfait 33
2.14 Détente adiabatique et isobare d'un gaz parfait 33
2.15 Expérience de Joule-Thomson 34

Chapitre 3. Thermochimie

Chaleur de réaction 41
3.1 Introduction 41
3.2 Calorimétrie 42
3.3 Relation entre ΔU et ΔH de réaction 43
3.4 Variation des chaleurs de réaction en fonction de la température 43
Utilisation des équations de la thermochimie dans les calculs 44
3.5 Loi de Hess 44
3.6 Chaleur de formation 44
3.7 Chaleur de combustion 45
3.8 Chaleur de neutralisation 46
3.9 Chaleur de dissolution 46
3.10 Chaleur de dilution 48
3.11 Energie de liaison 48
Changements d'état 49
3.12 Les états de la matière 49
3.13 Valeurs approximatives des chaleurs de transition 50
3.14 Variation d'enthalpie due à une variation de température 50
3.15 Formule de Clapeyron 51
3.16 Diagramme de chaleur de formation 52

Chapitre 4. Le second principe et l'entropie

Le second principe de la thermodynamique 61
4.1 Enoncés 61
4.2 Le cycle de Carnot 61
4.3 Rendement d'une machine thermique 62
4.4 Machine frigorifique 63
Calculs d'entropie 63
4.5 Définition de l'entropie 63
4.6 Variation d'entropie au cours d'une détente isotherme 64
4.7 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état 65
4.8 Variation d'entropie au cours d'un changement de température 66
4.9 Variation d'entropie au cours d'un processus adiabatique 66
4.10 Variation d'entropie au cours d'un mélange isotherme 67
4.11 Généralisation des calculs d'entropie 67
Le troisième principe et la loi de Nernst 68
4.12 Enoncé 68
4.13 Valeurs de S_T° 69
4.14 ΔS_T° d'une réaction chimique 71
4.15 Variation du ΔS_T° d'une réaction chimique en fonction de la température . . . 73

Chapitre 5. Enthalpie libre et équilibre chimique

Enthalpie libre 82
5.1 Définition et signification 82
5.2 Calculs d'enthalpie libre 83
5.3 Variation de G en fonction de la température et de la pression 84
Activité 86
5.4 Introduction 86
5.5 Activité d'un gaz parfait 86
5.6 Activité d'un gaz réel 86
5.7 Activité des liquides et solides 89
5.8 Activité des solutions électrolytiques 89
Constantes d'équilibre 90
5.9 Introduction 90
5.10 Variation de K en fonction de la température 91
5.11 Constante d'équilibre gazeux 92
5.12 Loi de Le Chatelier 93

Calculs d'équilibres 93
5.13 Cas des gaz parfaits 93
5.14 Cas des gaz réels 94
5.15 Cas des systèmes hétérogènes 94
5.16 Cas des solutions aqueuses 95

Relations thermodynamiques 97
5.17 Relations de Maxwell 97
5.18 Transformations 98
5.19 Courbes d'enthalpie libre 98

Chapitre 6. Thermodynamique statistique

Ensembles 113
6.1 Introduction 113
6.2 Théorèmes d'analyse combinatoire 113
6.3 Etats d'énergie d'un ensemble et probabilités 114
6.4 Distribution la plus probable 116

Fonctions de partition d'un gaz parfait 116
6.5 Introduction 116
6.6 Fonction de partition de translation moléculaire 117
6.7 Fonction de partition de rotation moléculaire 117
6.8 Fonction de partition de vibration moléculaire 118
6.9 Fonction de partition électronique 119
6.10 Fonction de partition nucléaire 119

Application aux gaz parfaits 119
6.11 Expression des fonctions thermodynamiques 119
6.12 Energie thermique molaire 120
6.13 Enthalpie thermique molaire 120
6.14 Capacité calorifique molaire 121
6.15 Entropie molaire 121
6.16 Chaleurs de réaction 123
6.17 Enthalpie libre et constantes d'équilibre 123

Cristaux monoatomiques 124
6.18 Fonction de partition et chaleurs molaires 124
6.19 Autres propriétés thermodynamiques 124

Chapitre 7. Electrochimie

Oxydoréduction 135
7.1 Ecriture des équations de réaction 135
7.2 Piles galvaniques et électrolytiques 136
7.3 Stoechiométrie ou équivalent-Faraday 137

Conductivité 137
7.4 Conductivité équivalente 137
7.5 Nombre de transport 138
7.6 Mobilités ioniques 139
7.7 Conductivité ionique équivalente 140

Piles électrochimiques 141
7.8 Convention de signe et diagrammes 141
7.9 Potentiels normaux de demi-pile 141
7.10 F.e.m. d'une pile 142
7.11 Piles de concentration et thermopiles 143

Chapitre 8. Equilibres hétérogènes

Règle des phases 153
8.1 Phases 153
8.2 Constituants 153
8.3 Variance 153
8.4 Règle des phases de Gibbs 153

Diagrammes de phases pour systèmes à un constituant 154

Diagrammes de phases pour systèmes à deux constituants 154
8.5 Introduction 154
8.6 Diagrammes liquide-liquide 155
8.7 Diagrammes solide-liquide 156

Diagrammes de phases pour systèmes à trois constituants 157

Chapitre 9. Solutions

Concentrations 166
9.1 Introduction 166
9.2 Unités de concentration 166
9.3 Dilutions 167
9.4 Loi de Henry 167
9.5 Cœfficients de distribution 167

Propriétés thermodynamiques des solutions 168
9.6 Solutions idéales 168
9.7 Pression de vapeur 168
9.8 ΔS, ΔH et ΔG de mélange 169
9.9 Activité et cœfficients d'activité 170

Propriétés colligatives de solutions contenant des solutés non électrolytiques 171
9.10 Diminution de la pression de vapeur 171
9.11 Elévation du point d'ébullition 171
9.12 Abaissement du point de congélation 172
9.13 Pression osmotique 172

Solutions électrolytiques 173
9.14 Conductivité 173
9.15 Propriétés colligatives des électrolytes forts 173
9.16 Propriétés colligatives des électrolytes faibles 174

Grandeurs molaires (molales) partielles 174

Chapitre 10. Cinétique chimique

Vitesses de réaction pour des réactions simples 188
10.1 Variation en fonction de la concentration 188
10.2 Réactions d'ordre zéro 188
10.3 Réactions du premier ordre 189
10.4 Réactions du second ordre 189
10.5 Réactions du troisième ordre 190
10.6 Réactions de pseudo-premier ordre 191

Equations de vitesse de réactions complexes 191
10.7 Equations différentielles des vitesses 191
10.8 Approximations des états quasi stationnaires 192
10.9 Equations directes, inverses et équilibre 192
10.10 Réactions consécutives du premier ordre 193
10.11 Réactions compétitives 193

Evaluation de l'ordre de réaction et constantes de vitesse 193
10.12 Méthode différentielle 193
10.13 Méthodes intégrales 194
10.14 Méthode de la période 194
10.15 Méthodes de relaxation 194
10.16 Paramètres expérimentaux 195

Influence de la température 195

Catalyse 197
10.17 Catalyse homogène 197
10.18 Adsorption et catalyse hétérogène 198

Photochimie 200

Théorie de la vitesse des réactions 201
10.19 Théorie de la collision pour les réactions bimoléculaires 201
10.20 Théorie de l'état de transition 202
10.21 Considérations thermodynamiques 203

Index 229