

20021



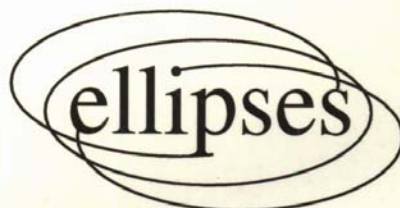
UNIVERSITÉS  
CHIMIE

UNIVERSITÉS

# *Thermodynamique*

*Éléments fondamentaux  
de l'énergétique  
et de la cinétique chimique*

René GABORIAUD



2-540-2-1

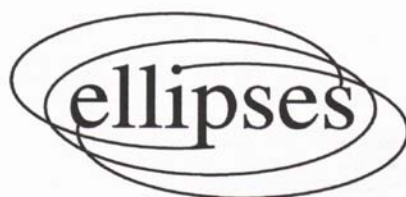
2-540-2-1

# THERMODYNAMIQUE

Éléments fondamentaux de l'énergétique  
et de la cinétique chimique



René GABORIAUD  
Professeur à l'Université Paris VI



# TABLE DES MATIERES

Avant-propos .....	XV
--------------------	----

## PRELIMINAIRE La réaction chimique. Equilibre et Cinétique

1) Atomes, molécules et phases .....	1
2) La réaction chimique .....	2
3) Réaction chimique et équilibre .....	4
4) Equilibres physiques .....	7
5) Cinétique et mécanismes réactionnels .....	9
6) Résumé et conclusion .....	9

## CHAPITRE 1. Introduction à la Thermodynamique

1) Généralités .....	11
2) Principe zéro de la thermodynamique: notion d'équilibre macroscopique	11
2a) <i>Aspect statistique</i> .....	11
2b) <i>Equilibre macroscopique</i> .....	13
2c) <i>Thermodynamique phénoménologique</i> .....	14
3) Définitions et conventions .....	14
3a) <i>Systèmes</i> .....	14
3b) <i>Variables d'état</i> .....	15
3c) <i>Equation d'état</i> .....	16
♦ Cas particuliers importants .....	16
1. <i>Equation d'état d'un gaz parfait</i> .....	16
2. <i>Cas d'un mélange de gaz parfaits</i> .....	17
3d) <i>Etats d'équilibre</i> .....	17

3e) Transformations .....	18
3e-1) Variation des grandeurs d'état.....	18
3e-2) Transformations irréversibles .....	18
3e-3) Transformations réversibles... ..	19
3f) Fonctions d'état .....	20
3g) Conventions de signe .....	21
3h) Cas particulier des réactions chimiques: avancement .....	21
3i) Grandeurs de réaction .....	23
Exercices et Problème .....	26

## CHAPITRE 2 Premier principe de la thermodynamique

### Application aux systèmes chimiques

1) Origines du problème .....	27
2) Energie Interne. Premier Principe .....	28
3) Conséquences .....	29
4) Calorimétrie .....	30
5) Chaleur mise en jeu au cours d'une réaction .....	31
5a) Définition .....	31
5b) Chaleur de réaction à volume constant: $Q_{V,T}$ .....	31
5c) Chaleur de réaction à pression constante: $Q_{P,T}$ .....	32
6) Travail d'expansion .....	32
6a) Calcul du travail réversible .....	32
6b) Cas particulier: pression extérieure constante .....	33
6c) Travail réversible d'un gaz parfait maintenu à température constante .....	33
6d) Exemples de transformations non réversibles effectuées à température constante .....	34
7) Fonction enthalpie .....	37
8) Loi de HESS .....	38
9) Tables d'enthalpies standard de réaction .....	39
9a) Enthalpies standard de combustion .....	39
9b) Enthalpies standard de formation .....	40
9c) Energies de liaison .....	42
9d) Cas des composés en solution .....	44
9e) Cas particulier des ions en solution .....	45



10) Relation entre chaleurs de réaction à pression constante ( $Q_{P, T}$ ) et à volume constant ( $Q_{V, T}$ ) .....	46
11) Variation des chaleurs de réaction avec la température .....	48
11a) Coefficients calorimétriques .....	48
11b) Changements de température d'un corps pur .....	49
11c) Variation des enthalpies de réaction avec la température $T$ .....	50
11d) Cas particuliers.....	51
11d-1) Températures de flamme .....	51
11d-2) Pression maximum d'explosion .....	51
12) Généralisation des coefficients calorimétriques.....	51
13) Expressions différentielles de l'énergie interne et de l'enthalpie d'un sys- tème fermé .....	52
13a) Energie interne .....	52
13b) Enthalpie .....	53
13c) Cas particulier des phases condensées .....	53
13d) Cas particulier des gaz parfaits .....	53
14) Relation de MAYER .....	54
15) Comportement adiabatique réversible d'un gaz parfait .....	54
Exercices et Problèmes.....	55

### CHAPITRE 3 La fonction entropie

1) Généralités.....	58
2) Fonction entropie .....	59
2a) Définition .....	59
2b) Exemple d'un transfert de chaleur .....	60
2c) Transformations réversibles .....	61
2d) Cas particulier des transformations isothermes .....	61
3) Calculs d'entropie .....	62
3a) Changements de température d'un corps pur en phase condensée (solide ou liquide) .....	62
3b) Changements d'état à température et pression constantes .....	62
3c) Changement de température d'un corps pur en phase condensée avec changement d'état .....	63

3d) Variation d'entropie des systèmes gazeux .....	63
3d-1) Variation de température à pression constante .....	63
3d-2) Expansion isotherme (réversible) d'un gaz parfait .....	64
3e) Variation d'entropie au cours d'une réaction .....	64
4) Interprétation physique de l'entropie .....	65
4a) Principe .....	65
4b) Exemples .....	66
5) Entropies absolues .....	69
6) Entropies en solutions diluées .....	70
7) Critère d'évolution: la création d'entropie .....	72
8) Application: Théorème de CARNOT .....	76
9) Entropie et équilibre .....	78

#### CHAPITRE 4. Enthalpie Libre. Equilibres Chimiques

1) Energie Utilisable .....	79
2) Enthalpie libre .....	80
2a) Définition .....	80
2b) Variation d'enthalpie libre isobare et isotherme d'un système fermé .....	81
2c) Extension.....	81
2d) Conséquences .....	83
2e) Evolutions isothermes à volume constant .....	84
3) Calcul de la variation d'enthalpie libre standard de réaction, $\Delta_r G^\circ$ .....	84
4) Enthalpie libre d'un gaz parfait .....	85
5) Enthalpie libre d'un mélange de gaz parfaits .....	86
6) Cas des systèmes ouverts, application aux réactions chimiques .....	87
7) Equilibre en phase gazeuse homogène .....	89
7a) Exemple .....	89
7b) Condition d'équilibre à température et pression fixées pour un système gazeux homogène .....	90
7c) Condition d'équilibre à température et volume fixés pour un système gazeux homogène .....	94
8) Exemples d'applications .....	95
9) Enthalpie libre en solution diluée .....	100
10) Equilibres en solution .....	102
11) Enthalpies libres des solides et des liquides: équilibres hétérogènes ..	104

12) Cas particulier des solutions salines: Produit de solubilité .....	110
13) Réactions où intervient le solvant .....	112
14) Equilibre entre une phase gazeuse et une phase liquide .....	114
15) Réactions équilibrées <i>partielles</i> ou <i>totales</i> .....	117
16) Variation des constantes d'équilibre avec la température .....	118
16 a) <i>Relation de GIBBS-HELMHOLTZ.</i> .....	118
16 b) <i>Relation de VAN T'HOFF</i> .....	119
16 c) <i>Cas particulier</i> .....	119
16 d) <i>Cas général</i> .....	120
17) Lois du déplacement de l'équilibre .....	121
17 a) <i>Lois qualitatives (LE CHATELIER)</i> .....	121
17 b) <i>Addition d'un constituant en phase liquide homogène</i> .....	122
17 c) <i>Influence de la température</i> .....	123
17 d) <i>Influence de la pression totale</i> .....	123
17 e) <i>Influence du volume total</i> .....	125
17 f) <i>Influence de l'introduction d'un gaz inerte</i> .....	126
18) Règle des phases .....	127
18 a) <i>Position du problème: notion de variance</i> .....	127
18 b) <i>Notion de composé indépendant</i> .....	128
18 c) <i>Equilibre d'un composé entre deux phases</i> .....	129
18 d) <i>Règle de GIBBS</i> .....	129
18 e) <i>Exemples</i> .....	130
19) Variation d'enthalpie libre et affinité .....	134
Exercices et Problèmes.....	136

## CHAPITRE 5. Changements d'état du corps pur

1) Généralités .....	143
2) Condition d'équilibre .....	143
3) Relation de CLAPEYRON .....	147
4) Diagrammes pression - température P-T .....	149
5) Cinétique de transformation.....	151
6) Exemples d'allotropie .....	152
Exercices .....	154



**CHAPITRE 6. Dissociation électrolytique**

1) Généralités .....	155
1a) <i>Formation des ions en solution</i> .....	155
1b) <i>Influence du solvant</i> .....	156
1c) <i>Caractérisation des ions</i> .....	157
2) Loi de dilution des composés covalents (OSTWALD) .....	157
3) Notion d'acides et de bases .....	159

**CHAPITRE 7. Oxydoréduction**

1) Définitions initiales.....	161
2) Electrode à hydrogène .....	164
3) Piles.....	165
4) Piles et équilibres .....	170
5) Classification des couples rédox .....	171
6) Généralisations .....	173
6a) <i>Systèmes métal-cation</i> .....	173
6b) <i>Cas des sels peu solubles</i> .....	174
6c) <i>Formation de complexes</i> .....	176
6d) <i>Autres réactions</i> .....	178
6d - 1) <i>Nombres d'oxydation</i> .....	178
6d - 2) <i>Expression générale des potentiels d'électrode</i> .....	182
6e) <i>Dismutation</i> .....	184
7) Dosages rédox .....	185
7a) <i>Equation du dosage</i> .....	186
7b) <i>Courbes de titrage</i> .....	187
7c) <i>Electrodes de référence</i> .....	191
7d) <i>Potentiel de diffusion; pont salin</i> .....	192
7e) <i>Détermination visuelle du point d'équivalence</i> .....	194
8) Application: dosages par précipitation .....	195
9) Piles de concentration .....	196
10) Potentiel de membrane .....	197
11) Electrode de verre. Mesure du pH .....	197



12) Diagrammes d'ELLINGHAM .....	198
Exercices et Problèmes.....	203

## CHAPITRE 8 pH des solutions aqueuses d'acides et de bases

1) Notion de pH .....	210
2) pH de l'eau pure.....	211
3) pH des solutions diluées de monoacide .....	211
3a) <i>Cas des acides forts</i> .....	212
3b) <i>Cas des acides faibles</i> .....	212
4) pH des solutions de base.....	213
4a) <i>Cas des bases fortes</i> .....	215
4b) <i>Cas des bases faibles</i> .....	215
5) Méthode générale pour le calcul du pH.....	216
6) Domaine d'ionisation d'un acide ou d'une base .....	218
6a) <i>Mélange de plusieurs acides ou polyacides</i> .....	219
6b) <i>Mélange de plusieurs bases ou polybases</i> .....	220
6c) <i>Représentation graphique</i> .....	220
7) Force relative des acides ou des bases.....	222
8) Dosages acide - base .....	226
8a) <i>Equation du dosage</i> .....	227
8b) <i>Courbes de titrage: acides forts - bases fortes</i> .....	227
8b -1) <i>Courbe de titrage d'un acide fort AH par la soude</i> <i>(ou la potasse)</i> .....	227
8b -2) <i>Courbe de titrage d'une base forte B par un acide fort</i> <i>(HCl ou HClO<sub>4</sub>)</i> .....	228
8c) <i>Courbes de titrage: acides faibles - bases fortes</i> .....	229
8d) <i>Courbes de titrage: bases faibles - acides forts</i> .....	232
8e) <i>Dosage d'un polyacide ou d'un mélange d'acide</i> .....	234
9) Solutions tamponnées .....	234
10) Indicateurs colorés .....	237
11) Mesure du pH avec une électrode rédox.....	239
12) Propriétés de quelques systèmes acide-base .....	240
13) Dosages calorimétriques. Calorimètre à flux .....	242
Exercices et Problèmes.....	245

## CHAPITRE 9 Concepts fondamentaux de la cinétique chimique

1) Généralités.....	251
2) Vitesse de réaction .....	252
3) Mesure de la vitesse.....	253
3a) <i>Méthodes physiques</i> .....	253
3b) <i>Méthodes chimiques</i> .....	254
4) Mécanisme réactionnel. Réactions élémentaires .....	254
5) Cas général .....	255
6) Méthode d'isolement .....	256
7) Lois cinétiques correspondant à des ordres simples .....	258
7a) <i>Réactions du premier ordre (ou dégénérées à l'ordre 1) par rapport à un réactif</i> .....	258
7b) <i>Réactions d'ordre un par rapport à deux réactifs</i> .....	260
7c) <i>Réactions d'ordre deux par rapport à un réactif</i> .....	261
8) Influence de la température .....	262
9) Energie d'activation .....	263
10) Théorie du complexe activé .....	265
11) Théorie des collisions .....	272
12) Généralités sur la catalyse.....	274
13) Réactions successives .....	276
14) Approximation de l'état quasi-stationnaire (EQS). Exemple des séries radioactives .....	279
15) Réactions compétitives ou parallèles .....	281
16) Réactions en chaîne .....	282
16a) <i>Généralités</i> .....	282
16b) <i>Réactions en chaîne linéaire</i> .....	285
16c) <i>Aspect cinétique des réactions de polymérisation</i> .....	286
16c - 1) <i>Polymérisation radicalaire</i> .....	286
16c - 2) <i>Polymérisation ionique</i> .....	288
16c - 3) <i>Polycondensation</i> .....	289
16c - 4) <i>Réactions en chaînes branchées</i> .....	290
16c - 5) <i>Accélération ou inhibition des réactions en chaîne</i> .....	293
17) Cinétique des réactions équilibrées .....	294
18) Energie d'activation des réactions équilibrées	
Relation de MARCELLIN- DEDONDER .....	296

19) Réactions en solution .....	301
19a) Généralités. Effet de cage .....	301
19b) Réactions entre ions .....	303
19c) Cinétique des réactions acide-base .....	303
19d) Catalyse acido - basique .....	304
19e) Réactions de substitution .....	306
19f) Réactions enzymatiques .....	307
20) Catalyse hétérogène .....	309
20a) Généralités .....	309
20b) L'adsorption .....	310
20c) Application cinétique.....	313
20d) Catalyse micellaire .....	315
21) Systèmes à flux continu .....	316
21a) Réacteur tubulaire .....	316
21b) Réacteur à flux continu .....	318
Exercices et Problèmes.....	320
Exercices et Problèmes complémentaires (révision) .....	327
Principaux symboles utilisés .....	332
Alphabet grec .....	333
Index alphabétique .....	334