

# TABLE DES MATIERES

<b>PREFACE</b> .....	5
<b>AVANT-PROPOS</b> .....	7
<b>PRINCIPAUX SYMBOLES ET ABREVIATIONS</b> .....	9
<b>CHAPITRE 1 - INTRODUCTION A LA THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE</b> ....	13
<b>1.1 Introduction</b> .....	13
<b>1.2 Le système</b> .....	14
1.2.1 Définition générale d'un système .....	14
1.2.2 Convention de signe .....	15
<b>1.3 Les variables d'état</b> .....	15
1.3.1 Variables extensives, intensives.....	16
1.3.2 Les variables de Gibbs .....	17
1.3.3 Fonction d'état.....	18
1.3.4 État standard d'un corps pur .....	19
1.3.5 État standard de référence d'une substance.....	20
<b>1.4 Transformation thermomécanique</b> .....	20
1.4.1 Transformation réversible.....	21
1.4.2 Transformation irréversible.....	22
<b>1.5 Transformation chimique</b> .....	23
1.5.1 Système chimique.....	23
1.5.2 Les variables d'avancement de réaction .....	25
1.5.2.1 Avancement de réaction : variable de de Donder .....	25
1.5.2.2 Taux de conversion $\tau$ d'un réactif.....	27
1.5.2.3 Degré (ou coefficient) de dissociation $\alpha$ d'un réactif.....	27
1.5.2.3 Rendement $r$ d'un produit.....	28
1.5.3 Réaction standard.....	28
<b>1.6 Grandeur molaire</b> .....	29
1.6.1 Définition.....	29
1.6.2 Grandeurs molaires partielles.....	30
<b>1.7 Grandeur de réaction</b> .....	32
1.7.1 Définition.....	32
1.7.2 Interprétation d'une grandeur de réaction .....	33
1.7.2.1 Cas général.....	33
1.7.2.2 Grandeurs de réaction standard .....	34

<b>Exercices</b> .....	36
Unités.....	36
Variables d'état .....	36
Grandeurs de réaction.....	37
<b>Éléments de réponse</b> .....	38
<b>CHAPITRE 2 - PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE - ÉNERGIE INTERNE ET ENTHALPIE - APPLICATION AUX TRANSFORMATIONS THERMOMECHANIQUES</b> .....	39
<b>2.1 Conservation de l'énergie</b> .....	39
<b>2.2 Énoncé du premier principe de la thermodynamique</b> .....	41
<b>2.3 Échanges d'énergie entre le système et l'extérieur</b> .....	42
2.3.1 Énergie thermique ou chaleur, $Q$ .....	42
2.3.1.1 Transformation avec changement de température.....	43
2.3.1.2 Chaleur de changement d'état.....	44
2.3.2 Énergie mécanique ou travail, $W$ .....	45
2.3.2.1 Définition.....	45
2.3.2.2 Calcul du travail pour une transformation isotherme.....	46
<b>2.4 Énergie interne</b> .....	48
2.4.1 Signification physique de l'énergie interne $U$ .....	49
2.4.2 Énergie interne d'un gaz parfait.....	49
<b>2.5 Application du premier principe aux transformations thermomécaniques</b> .....	50
2.5.1 Transformation cyclique.....	50
2.5.2 Transformation adiabatique.....	51
2.5.3 Transformation à volume constant.....	52
2.5.4 Transformation à pression constante : l'enthalpie, fonction d'état.....	52
<b>Exercices</b> .....	54
Gaz parfaits.....	54
Chaleur / Travail mécanique .....	54
Énergie interne $U$ , Enthalpie $H$ .....	55
<b>Éléments de réponse</b> .....	56
<b>CHAPITRE 3 - PREMIER PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE - THERMOCHEMIE - APPLICATION AUX REACTIONS CHIMIQUES</b> .....	57
<b>3.1 Chaleur de réaction</b> .....	57
3.1.1 Chaleur de réaction à pression constante $Q_p$ .....	58
3.1.2 Chaleur de réaction à volume constant $Q_v$ .....	59
3.1.3 Règles et conventions concernant les chaleurs de réaction.....	60

TABLE DES MATIERES

<b>3.2 Relation entre <math>Q_p</math> et <math>Q_v</math> ou <math>\Delta_r H</math> et <math>\Delta_r U</math></b> .....	61
3.2.1 Réaction chimique en phase condensée.....	62
3.2.2 Réaction chimique en phase gazeuse.....	63
3.2.3 Réaction mettant en jeu des phases condensées et des gaz .....	63
<b>3.3 Enthalpies de formation <math>\Delta_r H_{f,T}</math></b> .....	64
3.3.1 Définition.....	64
3.3.2 Enthalpie standard de formation $\Delta_r H_{f,T}^0$ .....	65
3.3.3 Convention pour les corps purs simples .....	66
<b>3.4 Détermination des chaleurs de réaction</b> .....	67
3.4.1 Détermination directe : mesures calorimétriques .....	68
3.4.2 Détermination indirecte des chaleurs de réaction.....	69
3.4.2.1 Loi de Hess).....	69
3.4.2.2 Cycle thermochimique (diagramme de Hess).....	69
3.4.2.3 Détermination de $\Delta_r H_T^0$ à partir des enthalpies standard de formation .	71
3.4.2.4 Additivité des chaleurs de réaction :	
combinaison algébrique d'équations de réaction.....	73
<b>3.5 Effet de la température sur les chaleurs de réaction</b> .....	73
3.5.1 Retour aux capacités calorifiques molaires.....	74
3.5.2 Relation entre $C_p$ et $C_v$ .....	76
3.5.3 Influence de la température sur les chaleurs de réaction : Loi de Kirchoff...	76
3.5.4 Température de flamme, température d'explosion.....	79
<b>3.6 Énergies (ou enthalpies) de liaison</b> .....	81
3.6.1 Énergie de liaison covalente.....	81
3.6.1.1 Molécules diatomiques.....	81
3.6.1.2 Molécules polyatomiques.....	83
3.6.2 Détermination des enthalpies de réaction à partir des énergies de liaison.....	86
3.6.3 Énergie de liaison et structure des molécules.....	87
3.6.4 Énergie d'un cristal ionique : énergie réticulaire.....	89
<b>Exercices</b> .....	91
Chaleurs de réaction : $\Delta_r U$ , $\Delta_r H$ .....	91
Loi de Kirchoff.....	92
Loi de Hess .....	92
Combinaison algébrique d'équations bilan.....	93
Calorimétrie .....	94
Énergies de liaison covalente.....	95
Énergie réticulaire.....	97
Réactions d'hydrogénation .....	97
Combustion d'un alcane .....	98
Température de flamme / pression d'explosion.....	99
<b>Éléments de réponse</b> .....	100

<b>CHAPITRE 4 - DEUXIEME PRINCIPE DE LA THERMODYNAMIQUE -</b>	
<b>ENTROPIE</b> .....	103
<b>4.1 Évolution spontanée et non spontanée</b> .....	103
<b>4.2 Deux facteurs d'évolution spontanée : énergie et désordre</b> .....	104
4.2.1 Notion d'entropie.....	105
4.2.2 Interprétation statistique de l'entropie.....	106
<b>4.3 Deuxième principe de la thermodynamique - Entropie, fonction d'état</b> .....	107
<b>4.4 Exemples de calcul de variation d'entropie</b> .....	109
4.4.1 Transformation réversible.....	109
4.4.2 Transformation irréversible.....	110
4.4.3 Création d'entropie .....	111
4.4.4 Variation d'entropie d'un système .....	112
4.4.4.1 Variation d'entropie d'un système isolé.....	112
4.4.4.2 Variation d'entropie d'un système non isolé.....	112
<b>4.5 Variation d'entropie d'un corps pur</b> .....	113
4.5.1 Variation d'entropie avec la température .....	113
4.5.2 Variation d'entropie au cours d'un changement d'état.....	114
<b>4.6 Troisième principe de la thermodynamique - Entropie absolue</b> .....	115
4.6.1 Énoncé du troisième principe .....	115
4.6.2 Entropie molaire absolue.....	116
<b>4.7 Variation d'entropie au cours d'une réaction chimique</b> .....	119
4.7.1 Entropie de réaction .....	119
4.7.2 Influence de la température sur l'entropie standard de réaction .....	120
<b>Exercices</b> .....	122
Prévision du signe de $\Delta_r S$ .....	122
Variation d'entropie au cours d'une transformation physique.....	122
Variation d'entropie au cours d'une transformation chimique.....	123
Variation de $\Delta_r S^0$ avec la température.....	124
<b>Éléments de réponse</b> .....	125
<b>CHAPITRE 5 - CRITERE D'EVOLUTION SPONTANEE –</b>	
<b>ENTHALPIE LIBRE – POTENTIEL CHIMIQUE</b> .....	127
<b>5.1 Introduction</b> .....	127
<b>5.2 Évolution à volume constant : fonction d'énergie libre</b> .....	127
5.2.1 L'énergie libre $F$ , fonction d'état ; critère d'évolution spontanée à $T$ et $V$ constants.....	127
5.2.2 Interprétation physique de la fonction $F$ .....	128

TABLE DES MATIERES

<b>5.3 Évolution à pression constante : enthalpie libre</b> .....	129
5.3.1 L'enthalpie libre $G$ , fonction d'état ; critère d'évolution spontanée à $T$ et $P$ constantes .....	129
5.3.2 Interprétation physique de la fonction $G$ .....	130
5.3.2.1 Notion de travail (ou énergie) utilisable.....	130
5.3.2.2 Transformation réversible.....	131
5.3.2.3 Transformation irréversible .....	131
<b>5.4 Variation d'enthalpie libre en l'absence de réaction chimique</b> .....	132
5.4.1 Variation avec la pression à température constante.....	132
5.4.2 Variation avec la température à pression constante.....	134
<b>5.5 Variation d'enthalpie libre des systèmes chimiques</b> .....	134
5.5.1 Sens d'évolution d'une réaction chimique : effet des facteurs énergétique et entropique .....	134
5.5.2 Détermination de $\Delta_r G^0$ à partir des grandeurs standard de réaction $\Delta_r H_{fT}^0$ et $\Delta_r S_T^0$ .....	137
5.5.3 Détermination de $\Delta_r G^0$ à partir des enthalpies libres standard de formation, $\Delta_r S_f^0$ .....	139
5.5.4 Variation de $\Delta_r G^0$ avec la température.....	141
<b>5.6 Potentiel chimique</b> .....	143
5.6.1 Définition, condition d'évolution spontanée .....	143
5.6.1.1 Définition.....	143
5.6.1.2 Retour sur la condition d'évolution spontanée.....	144
5.6.2 Enthalpie libre totale et potentiel chimique .....	145
5.6.2.1 Potentiel chimique et enthalpie libre.....	145
5.6.2.2 Relation de Gibbs-Duhem .....	146
5.6.3 Variation du potentiel chimique avec la pression.....	146
5.6.4 Notion d'activité - Expression généralisée du potentiel chimique.....	147
5.6.4.1 Potentiel chimique d'un gaz.....	148
5.6.4.2 Potentiel chimique en phase condensée .....	149
<b>5.7 Enthalpie libre de réaction en fonction de l'avancement de réaction</b> .....	151
<b>Exercices</b> .....	154
<b>Éléments de réponse</b> .....	157
<b>CHAPITRE 6 - EQUILIBRES CHIMIQUES</b> .....	159
<b>6.1 Équilibre thermodynamique</b> .....	159
6.1.1 Réaction complète, incomplète, renversable Notion d'équilibre thermodynamique .....	159
6.1.2 Équilibre chimique - Caractéristiques de l'équilibre thermodynamique....	160
6.1.2.1 Équilibre chimique.....	160
6.1.2.2 Caractéristiques d'un système chimique en équilibre thermodynamique	162
6.1.3 Équilibre chimique homogène, hétérogène ; équilibre physique .....	163

<b>6.2 <math>\Delta_r G</math> - Force motrice de la réaction chimique</b> .....	164
6.2.1 Force motrice de la réaction chimique - condition d'équilibre thermodynamique.....	164
6.2.1.1 Force motrice d'un équilibre chimique .....	164
6.2.1.2 Condition d'équilibre thermodynamique .....	165
6.2.2 Représentation graphique des variations de $G$ .....	165
<b>6.3 Constante d'équilibre thermodynamique <math>K_T</math></b> .....	166
6.3.1 Loi des équilibres .....	166
6.3.2 Quelques expressions de la constante d'équilibre thermodynamique .....	169
6.3.2.1 Constante d'équilibre relative aux pressions partielles.....	169
6.3.2.2 Constante d'équilibre relative aux concentrations.....	170
6.3.2.3 Relation entre $K_{P,T}$ et $K_{C,T}$ .....	170
6.3.3 Prévision du sens d'évolution d'un équilibre chimique.....	171
6.3.4 Notion de température d'inversion .....	173
<b>6.4 Déplacement des équilibres chimiques</b> .....	174
6.4.1 Variance, théorème de Gibbs .....	174
6.4.1.1 Variance d'un système en équilibre.....	174
6.4.1.2 Théorème de Gibbs.....	175
6.4.1.3 Justification de la formule de Gibbs.....	175
6.4.2 Aspect qualitatif des déplacements d'équilibres - Loi de Le Chatelier .....	176
6.4.2.1 Notion de déplacement d'un équilibre .....	176
6.4.2.2 Loi de Le Châtelier.....	177
6.4.3 Déplacement d'un équilibre par variation de $T$ .....	177
6.4.3.1 Loi qualitative de Van't Hoff .....	177
6.4.3.2 Loi quantitative de Van't Hoff .....	178
6.4.3.3 Intégration de la relation isobare de Van't Hoff .....	178
6.4.4 Déplacement d'un équilibre par variation de la pression.....	181
6.4.5 Déplacement d'un équilibre par modification de la composition chimique	182
6.4.5.1 Addition (ou extraction) d'un constituant à $T$ et $P$ constantes.....	182
6.4.5.2 Addition (ou extraction) d'un constituant à $T$ et $V$ constants.....	184
<b>6.5 Étude de quelques réactions d'intérêt industriel</b> .....	186
6.5.1 Introduction .....	186
6.5.2 Synthèse de l'ammoniac.....	188
6.5.3 Production industrielle d'acides.....	190
6.5.3.1 L'acide sulfurique.....	190
6.5.3.2 L'acide nitrique .....	191
6.5.3.3 L'acide éthanoïque (ou acétique).....	193
6.5.4 Polymères.....	195
6.5.4.1 Polymères d'addition.....	196
6.5.4.2 Polymères de condensation .....	201
<b>Exercices et problèmes</b> .....	204

TABLE DES MATIERES

<b>Éléments de réponse</b> .....	213
<b>ANNEXES</b> .....	217
<b>Annexe 1 - Constantes fondamentales</b> .....	219
<b>Annexe 2 - Unités du système SI</b> .....	220
<b>Annexe 3 - Lettres grecques</b> .....	221
<b>Annexe 4 - Énergies de liaison</b> .....	222
<b>Annexe 5 - Données thermodynamiques de quelques composés, éléments et ions..</b>	225
<b>INDEX ALPHABETIQUE</b> .....	239