

TABLE DES MATIÈRES

AVERTISSEMENT	V
---------------------	---

PREMIÈRE PARTIE

Rappel des éléments essentiels du Cours de Thermodynamique Chimique.

CHAPITRE PREMIER. — <i>Système thermodynamique.</i>	1
État d'équilibre thermodynamique (1); Evolution d'un système (1); Fonction d'état (2).	
CHAPITRE II. — <i>Les échanges d'énergie au sein d'un système. Le 1er principe.</i>	4
Echanges d'énergie avec le milieu extérieur (4); Energie interne U d'un système (4); Evolution d'un système à volume constant (5); Enthalpie H d'un système (5); Evolution d'un système à pression constante (5); Coefficients calorimétriques d'un fluide homogène (6); Relations entre U, H et les coefficients calorimétriques (6); Applications aux gaz parfaits (7); Relations entre C_p et C_v — Formule de Mayer (7); Comportement adiabatique d'un gaz parfait (8); Application du premier principe aux réactions chimiques (8); Loi de Hess (8); Loi de Kirschhoff (8); Influence de la pression et du volume (8); Relations entre Q_p et Q_v (10).	
CHAPITRE III. — <i>Le deuxième principe de la thermodynamique — l'entropie, l'énergie et l'enthalpie libres.</i>	
Sens d'évolution d'un système (11); Inégalité de Clausius. L'entropie (11); Enoncé mathématique du second principe (13); Conditions générales d'évolution d'une transformation (13); Evolution à $v=Cte$; l'énergie libre (13); Evolution à $p=Cte$; l'enthalpie libre (14); Relations de Gibbs-Helmholtz (15).	
A. <i>Expressions de l'entropie, de l'énergie et de l'enthalpie libres d'un gaz parfait.</i>	17
Expressions des transformations réversibles élémentaires (17); Expression des transformations réversibles finies (18).	
B. <i>Relations relatives aux gaz réels.</i>	19
Fugacité d'un gaz réel (19); Variations de la fugacité, avec p, avec t (20).	
CHAPITRE IV. — <i>Le troisième principe de la thermodynamique.</i>	22
Le principe de Nernst (22).	
CHAPITRE V. — <i>Changements d'états physiques d'une substance pure.</i>	23
Conditions de l'équilibre de phases différentes (23); Changements de phase. Equation de Clapeyron (24); Cas de l'équilibre liquide-vapeur (25); Règle de Trouton (26).	
CHAPITRE VI. — <i>Les propriétés molaires partielles des mélanges homogènes. Le potentiel chimique.</i>	27
Fractions molaires. Molarité et molalité (27); Grandeurs molaires partielles. Défini-	

TABLE DES MATIÈRES

VII

tions et significations (27); Le potentiel chimique μ_i . Définition et variations (29); Relation de Gibbs-Duhem (30); Propriétés molaires partielles pour un mélange de gaz parfaits (30); Propriétés molaires partielles pour un mélange de gaz réels (32); Solutions homogènes. Grandeurs de mélange (33); Potentiels chimiques dans le cas des solutions homogènes (33); Solutions idéales: définitions, propriétés (33); Solutions réelles: notion d'activité et de coefficient d'activité (34).

CHAPITRE VII. — <i>Équilibres physico-chimiques dans les systèmes hétérogènes.</i>	36
A. <i>Conditions de l'équilibre et règle des phases.</i>	36
Conditions générales de l'équilibre physico-chimique hétérogène (36); Variance d'un système hétérogène. Règle des phases (37).	
B. <i>Tension de vapeur d'un mélange homogène liquide.</i>	38
Solutions idéales. Loi de Raoult (38); Solutions très diluées. Tonométrie. Loi de Henry (39); Solutions réelles concentrées (40); Courbes d'ébullition de mélanges binaires de liquides (41); Solutions idéales (41); Mélanges non idéaux (41); Ebulliométrie (42).	
C. <i>Étude des solubilités dans les liquides.</i>	43
Solubilité des gaz dans les liquides (43); Solubilité des solides dans les liquides. Cryométrie (44); Solubilité d'un solide dans un liquide (46); Partage d'un soluté entre deux solvants non miscibles (46); Pression osmotique. Loi de Van't Hoff (47).	
CHAPITRE VIII. — <i>Réactions chimiques équilibrées.</i>	49
A. <i>Équilibres chimiques en phase homogène</i>	49
Conditions de l'équilibre (49); Loi d'action de masse ou loi de Guldberg et Waage (50); Cas de gaz parfaits — K_p et K_c (50); Cas de gaz imparfaits (51); Cas des solutions homogènes (51); Facteurs déplaçant l'équilibre chimique (52); Principe général de Le Chatelier (52); Déplacement de l'équilibre avec les compositions (53).	
B. <i>Équilibres chimiques hétérogènes.</i>	54
Application de la règle des phases. Conditions de l'équilibre (54); Loi d'action de masse (55); Evaluations de K_p et de ses variations (57).	
C. <i>Équilibres ioniques.</i>	60
Activité des ions dans les solutions d'électrolyte (60); Équilibres ioniques. Electrolytes faibles (60); Loi d'Ostwald (61); Electrolytes forts (62); Produit de solubilité d'un sel peu soluble (63).	
CHAPITRE IX. — <i>Piles réversibles — Potentiel d'électrode</i>	64
Force électromotrice d'une pile électrochimique réversible (64); Influence de la température sur la f.e.m (64); Influence de la composition (65); Potentiel d'électrode (65); Constitution d'une pile. Potentiel d'oxydo-réduction (67); Electrodes de référence (68); Prévisions des réactions d'oxydo-réduction (69).	

DEUXIÈME PARTIE

Exercices et problèmes

(Enoncés et réponses numériques)

I. — <i>Applications des 1er et 2ème principes aux réactions (sauf aux équilibres).</i>	71
L'équation d'état, l'énergie interne, l'enthalpie, l'entropie, l'énergie et l'enthalpie libres, les conditions d'évolution d'un système les changements d'états physiques d'une substance pure, la formule de Clapeyron.	
II. — <i>Équilibres physico-chimiques.</i>	78
Les propriétés molaires partielles des mélanges homogènes, le potentiel chimique et ses variations, les grandeurs de mélange, la notion d'activité et de coefficient d'activité, leurs variations, les solutions idéales et les solutions réelles, les équilibres physico-chimiques dans les systèmes hétérogènes, les lois de Raoult et de Henry, la tonométrie, l'ébulliométrie, la solubilité des gaz et des solides dans les liquides, la cryométrie, le partage d'un soluté entre deux solvants non miscibles, la pression osmotique.	

III. — <i>Les réactions chimiques équilibrées.</i>	94
Les équilibres chimiques en phase homogène et hétérogène, la loi d'action de masse, les constantes d'équilibre et leurs variations, les facteurs déplaçant l'équilibre chimique, les équilibres ioniques, les diagrammes de phases	
IV. — <i>Électrochimie.</i>	104
Potentiel d'électrode, électrodes de référence, relations entre le potentiel d'électrode et les grandeurs thermodynamiques	

TROISIÈME PARTIE

Solutions détaillées des exercices et problèmes proposés dans le partie A-II

I. — <i>Applications des 1er et 2ème principes aux réactions (sauf aux équilibres).</i>	113
II. — <i>Équilibres physico-chimiques.</i>	133
III. — <i>Les réactions chimiques équilibrées.</i>	188
IV. — <i>Électrochimie.</i>	222
BIBLIOGRAPHIE GÉNÉRALE	247
INDEX ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES	249

PREMIÈRE PARTIE

RAPPEL DES ÉLÉMENTS ESSENTIELS DU COURS DE THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

CHAPITRE PREMIER

SYSTÈME THERMODYNAMIQUE

Un système thermodynamique est une partie de l'univers, arbitrairement distinguée du reste, lequel est appelé milieu extérieur. L'état de ce système est décrit par des variables thermodynamiques correspondant à des grandeurs macroscopiques. Il suffit de considérer l'ensemble minimal de ces variables tel qu'elles soient indépendantes les unes des autres (c'est-à-dire, dont les variations ne dépendent pas les unes des autres par des relations).

État d'équilibre thermodynamique

L'ensemble des variables thermodynamiques définissant un système à l'équilibre thermodynamique doit rester invariable. Cette condition suppose simultanément l'équilibre mécanique (toutes les forces externes ou internes au système sont équilibrées: absence de mouvement, de déformation, de travail), l'équilibre thermique (toutes les parties du système en contact et non entourées d'une paroi adiabatique doivent être à la même température, ainsi que les parties du système en contact avec le milieu extérieur) et l'équilibre chimique (absence de réaction chimique macroscopique, de changement d'état, de migration entre phases, soit à l'intérieur du système, soit avec le milieu extérieur).

Évolution du système

Un système qui n'est pas en équilibre thermodynamique évolue vers un état d'équilibre. Pendant toute l'évolution, les diverses parties du système n'ont pas les mêmes propriétés en général et il n'est pas alors possible de définir