



UNIVERSITÉS

CHIMIE

Thermodynamique

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

René GABORIAUD

ellipses

UNIVERSITÉS

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de première année d'université ou de classe préparatoire scientifique. Compte tenu de son caractère pédagogique et fondamental, il peut également être recommandé aux étudiants qui préparent la licence ou le CAPES de Sciences physiques et servir d'ouvrage de référence pour les étudiants de la licence de chimie.

La première partie du livre est consacrée à l'exposé des **principes fondamentaux de la thermodynamique chimique**. L'exposé a été construit de manière à faire apparaître clairement l'enchaînement des concepts et la manière de les utiliser. Les notions fondamentales de création d'entropie et de potentiel chimique ont été introduites aussi tôt que possible et les états d'équilibre ont été illustrés systématiquement par l'emploi d'une balance des énergies chimiques. La deuxième partie du livre comporte un **exposé des notions fondamentales relatives à l'acidité et à l'oxydoréduction** suivi d'un large développement des **concepts fondamentaux de la cinétique chimique** précisant, en particulier, les notions de coordonnées réactionnelles et d'état de transition et indiquant de quelle manière l'hypothèse du complexe activé doit être utilisée dans le cas d'une réaction renversable.

De **nombreux** textes d'**exercices et de problèmes** sont proposés à la fin des principaux chapitres et d'autres sujets, portant sur le contenu de plusieurs chapitres, sont proposés en fin de livre, à titre d'exercices ou problèmes de révision.

René Gaboriaud est professeur à l'université Paris VI, où il enseigne la thermodynamique chimique et la chimie des solutions en DEUG, en licence et à la préparation au CAPES de Sciences physiques. De 1972 à 1993, il a enseigné également la thermodynamique chimique aux élèves de première année de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP).

Illustration de couverture : Jérôme Bosch,
Le Jugement dernier (détail), 1504.



ISBN

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 HClO₄)</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) Méthodes physiques	253
3b) Méthodes chimiques	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) Réactions du premier ordre (ou dégénérées à l'ordre 1) par rapport à un réactif	258
7b) Réactions d'ordre un par rapport à deux réactifs	260
7c) Réactions d'ordre deux par rapport à un réactif	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) Généralités	282
16b) Réactions en chaîne linéaire	285
16c) Aspect cinétique des réactions de polymérisation	286
16c - 1) Polymérisation radicalaire	286
16c - 2) Polymérisation ionique.....	288
16c - 3) Polycondensation	289
16c - 4) Réactions en chaînes branchées	290
16c - 5) Accélération ou inhibition des réactions en chaîne	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