

**PRÉPAS SCIENCES**

collection dirigée par Bertrand Hauchecorne

# Chimie

**MP / MP\***

**PSI / PSI\***

**PT / PT\***

**nouveau programme**

ouvrage coordonné par

Lionel VIDAL

*Professeur au lycée Vaucanson (Grenoble)*

**Christophe ARONICA**

*Professeur à l'Institution des Chartreux (Lyon)*

**Nadège DEMANGE**

*Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)*

**Marc VENTURI**

*Professeur au lycée Carnot (Dijon)*

**Stéphanie CALMETTES**

*Professeur au lycée Saint Denis (Annonay)*

**Matthieu DEMANGE**

*Professeur au lycée Henri Moissan (Meaux)*



## COLLECTION PREPAS SCIENCES

---

Retrouvez tous les titres de la collection et des extraits sur [www.editions-ellipses.fr](http://www.editions-ellipses.fr)



ISBN 978-2-3400-0023-0

© Ellipses Édition Marketing S.A., 2014  
32, rue Bague 75740 Paris cedex 15



Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L.122-5.2° et 3°a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective », et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (Art. L.122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

[www.editions-ellipses.fr](http://www.editions-ellipses.fr)

# Avant-propos

**Réussir en classes préparatoires** nécessite d'assimiler rapidement un grand nombre de connaissances, mais surtout de savoir les utiliser, à bon escient, et les rendre opérationnelles au moment opportun. Bien sûr, l'apprentissage du cours de votre professeur jour après jour est indispensable. Cependant, on constate que pour beaucoup, c'est loin d'être suffisant. Combien d'entre vous ont bien appris leur cours et pourtant se trouvent démunis lors d'un devoir surveillé, et plus grave, le jour du concours.

Cette collection a été conçue pour répondre à cette difficulté. Suivant scrupuleusement le programme, chaque ouvrage est scindé en chapitres, dont chacun correspond, en gros, à une semaine de cours. Leur structure est identique pour chaque niveau, en mathématiques, en physique, en chimie et en sciences industrielles de l'ingénieur.

**Le résumé de cours** est là pour vous remettre en mémoire tous les résultats à connaître. Sa relecture est indispensable avant un devoir surveillé, le passage d'une colle relative au thème traité et lors des révisions précédant les concours. Ils sont énoncés sans démonstration.

**La partie « méthodes »** vous initie aux techniques utiles pour résoudre les exercices classiques. Complément indispensable du cours, elle l'éclaire et l'illustre.

**La partie « vrai/faux »** vous permet de tester votre recul par rapport au programme, vous révéler les mauvais réflexes à corriger. Son corrigé est l'occasion de mettre en garde contre des **erreurs classiques**.

**Les exercices** sont incontournables pour assimiler le programme et pour répondre aux exigences du concours. Des **indications**, que les meilleurs pourront ignorer, permettront de répondre aux besoins de chacun, selon son niveau. Les **corrigés** sont rédigés avec soin et de manière exhaustive.

Ainsi l'ouvrage de physique comme ceux de chimie et de mathématiques vous accompagneront tout au long de l'année et vous guideront dans votre cheminement **vers la réussite aux concours**.

Bertrand Hauchecorne



# Sommaire

1. Fonctions d'état (PSI) .....	1
2. Potentiel chimique (PSI) .....	33
3. Enthalpie libre et potentiel chimique (MP et PT) .....	63
4. Grandeurs standard de réaction, loi de Hess .....	89
5. Équilibre et évolution d'un système chimique .....	129
6. Optimisation d'un procédé chimique.....	149
7. Changement d'état du corps pur (PSI).....	181
8. Équilibres solide-liquide .....	217
9. Thermodynamique de l'oxydoréduction .....	247
10. Cinétique des réactions d'oxydoréduction.....	281
11. Phénomène de corrosion humide .....	319



# Chapitre 1

# Fonctions d'état

Le vocabulaire de la chimie est souvent construit sur des racines grecques. Ainsi le mot enthalpie provient du verbe *enthalpein* qui signifie réchauffer. Le physicien et chimiste américain Josiah **Gibbs** cite déjà cette notion en 1875 mais il semble que le mot lui-même ait été introduit par le physicien néerlandais Heike **Kamerlingh Onnes**. Ce dernier est connu pour ses travaux sur la supraconductivité ce qui lui valut le prix Nobel en 1913.



Heike Kamerlingh Onnes  
1853-1926

## ■■ Objectifs

### ■ Ce qu'il faut connaître

- ▷ La définition de l'enthalpie libre
- ▷ Les identités thermodynamiques pour les fonctions  $U$ ,  $H$  et  $G$
- ▷ Les caractères intensif ou extensif des variables utilisées

### ■ Ce qu'il faut savoir faire

- ▷ Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états d'un système chimique
- ▷ Justifier que l'enthalpie libre  $G$  est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées
- ▷ Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre
- ▷ Mettre en œuvre des mesures calorimétriques à pression constante
- ▷ Relier la différentielle et les dérivées partielles premières
- ▷ Utiliser le théorème de Schwarz (admis)
- ▷ Intégrer une équation aux dérivées partielles  $\left(\frac{\partial f}{\partial x}\right)_y = g(x, y)$  à  $y$  fixé en introduisant une fonction arbitraire  $h(y)$  indépendante de  $x$



## ■ ■ Résumé de cours

### ■ Principes de la thermodynamique

#### □ Description du système

L'état d'un système est décrit par quelques paramètres macroscopiques appelés grandeurs d'état : volume, pression, quantité de matière, température...

– Les **grandeurs extensives** sont définies pour le système **dans sa globalité** (volume, masse, énergie...), elles **sont proportionnelles à la quantité de matière** du système.

– Les **grandeurs intensives** sont définies **localement** en chaque point du système (masse volumique, pression, température...), elles sont **indépendantes de la quantité de matière du système**.

Remarque

Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive (masse volumique, concentration...)

Une **phase** est une partie d'un système dans laquelle les grandeurs macroscopiques intensives sont des fonctions continues des variables d'espace. Un système **monophasé** est constitué d'une seule phase. Un système est **homogène** lorsque ces grandeurs y sont uniformes.

Les grandeurs d'état dépendent les unes des autres. On peut choisir un jeu de grandeurs d'état en nombre suffisant pour décrire l'état macroscopique du système, ce sont les **variables d'état**. Les autres grandeurs s'expriment alors en fonction des différentes variables d'état, ce sont des **fonctions d'état**. La variation d'une fonction d'état au cours d'une transformation ne dépend que de l'état initial et de l'état final, et non du chemin suivi.

Une transformation est dite **élémentaire** ou **infinitésimale** lorsque les états d'équilibre thermodynamiques initial et final sont infiniment proches. Elle donne lieu à une toute petite variation des paramètres décrivant le système.

#### □ Premier principe et énergie interne

Le premier principe exprime la **conservation de l'énergie**.

Il existe une fonction d'état conservative dite **énergie interne** notée  $U$  qui s'exprime en Joule (J). Lors d'une transformation élémentaire d'un système sans variation d'énergie cinétique macroscopique et d'énergie potentielle macroscopique, la variation de l'énergie interne  $U$  du système est égale à la somme des travaux ( $\delta W$ ) et des transferts thermiques ( $\delta Q$ ) élémentaires reçus algébriquement par le système :  $dU = \delta W + \delta Q$ .

⇒ **Méthode 1.1. Transformation finie et transformation élémentaire**

Pour un système macroscopiquement au repos et sans interactions avec l'extérieur, l'énergie interne représente l'énergie stockée sous une forme « invisible » à notre échelle. Elle s'interprète comme la somme de l'énergie cinétique microscopique (agitation des particules constituant le système) et de l'énergie potentielle microscopique (interactions entre les particules) :  $U = E_{c,\text{micro}} + E_{p,\text{micro}}$ .

#### Remarque

Alors que  $U$  est une fonction d'état,  $Q$  et  $W$  ne le sont pas !

Il est habituel de décomposer le travail  $W$  reçu par le système en  $W = W_p + W_{\text{utile}}$ .

- $W_p$  est le travail des forces de pression :  $\delta W_p = -P_{\text{ext}} dV$ .
- $W_{\text{utile}}$  est le travail utile qui correspond au travail autre que celui des forces de pression.

#### Remarque

Le travail utile peut être par exemple un travail électrique :  $\delta W_{\text{utile}} = E dq$ , où  $E$  est une différence de potentiel et  $dq$  la charge électrique traversant le système.

#### □ Enthalpie

On définit la fonction d'état **enthalpie** par :  $H = U + PV$ .

Au cours d'une transformation élémentaire monobare, en l'absence de travail utile, l'énergie thermique  $\delta Q_p$  reçue par le système est égale à sa variation d'enthalpie :  $\delta Q_p = dH = C_p dT$ .

Cette propriété est vraie *a fortiori* pour une transformation isobare.

⇒ **Méthode 1.5. Déterminer une capacité calorifique avec l'enthalpie**

#### □ Second principe et entropie

Pour tout système fermé en contact avec une ou plusieurs sources de chaleur, il existe une fonction d'état notée  $S$ , non conservative et appelée entropie, qui s'exprime en  $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ , telle que

$$dS = \delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{créée}}.$$

-  $\delta S_{\text{éch}}$  est l'entropie échangée avec le milieu extérieur. Lorsque la frontière du système est toute entière en contact avec l'extérieur à température constante  $T_{\text{ext}} = T_0$ , on écrit :  $S_{\text{éch}} = \frac{Q}{T_0}$ .

Dans le cas où cette température est variable en surface, on écrit  $S_{\text{éch}} = \int \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$ , où  $\delta Q$  est la quantité de chaleur élémentaire reçue par le système de la part de la source de chaleur, et  $T_{\text{ext}}$  est la température de la source. Dans le cas d'un contact avec plusieurs source paramétrées par

$i$  et de températures respectives  $T_{i,\text{ext}}$  :  $S_{\text{éch}} = \sum_i \frac{Q_i}{T_{i,\text{ext}}}$ .

–  $\delta S_{\text{créée}} \geq 0$  est l'entropie créée au sein du système. Pour une transformation réversible,  $\delta S_{\text{créée}} = 0$ . Pour une transformation irréversible,  $\delta S_{\text{créée}} > 0$ .

Une transformation est dite **réversible** lorsqu'elle est à la fois quasistatique (infiniment lente : succession d'états d'équilibre infiniment voisins) et "renversible" (passage par les mêmes états intermédiaires lors de la transformation inverse). En chimie, l'irréversibilité est liée à la réaction chimique.

Remarque

L'entropie est une "mesure" du désordre à l'échelle microscopique.

## ■ L'enthalpie libre

### □ Potentiel thermodynamique

Pour un système thermodynamique donné, un **potentiel thermodynamique** est une grandeur énergétique qui atteint un **minimum** à l'**équilibre** thermodynamique du système, et à partir de laquelle on peut déduire toutes les propriétés du système à l'équilibre.

### □ Définition et intérêt

L'**enthalpie libre** est la fonction d'état énergétique définie par :  $G = H - TS = U + PV - TS$ .

Le travail utile maximal qu'un système peut fournir au milieu extérieur lors d'une transformation monotherme et monobare est égal à la diminution de son enthalpie libre :  $\Delta G \leq W_{\text{utile}}$ .

De nombreuses réactions chimiques sont des transformations spontanées irréversibles, monobares et monothermes, ne s'accompagnant d'aucun échange de travail utile.  $G$  décroît donc et est minimale à l'équilibre. Pour une telle transformation,  $G$  joue le rôle de potentiel thermodynamique.

⇒ **Méthode 1.6. Déterminer le travail utile maximal**

### □ Entropie créée et évolution de l'enthalpie libre

À température et pression constante, sans travail utile,  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S = Q_p - T \Delta S$ . Ce qui nous donne, d'après le second principe :  $S_{\text{créée}} = -\frac{\Delta G}{T} > 0$ . On retrouve qu'une réaction chimique (évolution spontanée) ne peut avoir lieu que si l'enthalpie libre du système diminue.

## ■ Identités thermodynamiques

### □ Expressions générales pour un système fermé

Les différentielles des fonctions d'état  $U$ ,  $H$  et  $G$ , appelées identités thermodynamiques, s'écrivent en fonction des variations des grandeurs d'état :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS + YdX}$$

$$\boxed{dH = VdP + TdS + YdX}$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT + YdX}$$

où  $Y$  est une fonction intensive et  $X$  une variable extensive.

Remarque

Par exemple,  $Y = E$ , différence de potentiel et  $X = q$ , charge électrique, dans le cas d'un système électrochimique.

#### □ Système fermé de composition et de charge constantes

Les expressions différentielles des identités thermodynamiques s'écrivent alors :

$$\boxed{dU = -PdV + TdS}$$

$$\boxed{dH = VdP + TdS}$$

$$\boxed{dG = VdP - SdT}$$

⇒ **Méthode 1.2. Retrouver les identités thermodynamiques et Méthode 1.3. Déterminer une grandeur d'état à partir d'une dérivée partielle**

## ■ Grandeurs partielles

### □ Grandeur molaire

Pour une grandeur extensive  $X$ , la **grandeur molaire** (intensive) associée est  $X_m = \frac{dX}{dn}$  où  $n$  est la quantité de matière du système. Pour un système monophasé uniforme  $X = nX_m$ .

### □ Grandeur molaire partielle

Dans un mélange, la grandeur d'état  $X$  est une fonction de  $N+2$  variables ( $T, P$  et les quantités de matière des  $N$  constituants) :  $X = X(T, P, n_1, \dots, n_j, \dots, n_N)$ .

La **grandeur molaire partielle** associée à  $X$  et relative au constituant  $A_i$  est alors définie par :

$$\boxed{X_{m,i} = \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}}$$

À  $T$  et  $P$  fixées, pour une transformation élémentaire, on a :

$$\boxed{dX_{T,P} = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} dn_i = \sum_{i=1}^N X_{m,i} dn_i \text{ et } X_{T,P} = \sum_{i=1}^N X_{m,i} n_i}$$

Remarque

*A priori*, cette grandeur diffère de la grandeur molaire de ce constituant, pris seul dans les mêmes conditions. Dans un **mélange idéal** (mélange tel que ses différents constituants n'interagissent pas entre eux), on peut identifier les deux, à condition que la grandeur molaire étudiée ne prenne pas en compte l'irréversibilité liée à l'opération de mélange.

⇒ **Méthode 1.4. Déterminer une grandeur molaire partielle**

### □ Grandeur de réaction

On considère la réaction chimique que l'on notera  $\sum_i \nu_i A_i = 0$  avec  $\nu_i$  le coefficient stœchiométrique, positif pour les produits et négatifs pour les réactifs.

L'avancement de la réaction est  $\xi$  tel que  $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$ . Ainsi,  $dX_{T,P} = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} \right) d\xi$  et on

définit la grandeur de réaction associée à  $X$  par :  $\Delta_r X = \left( \sum_{i=1}^N \nu_i X_{m,i} \right) = \left( \frac{\partial X}{\partial \xi} \right)_{T,P}$ .  $\Delta_r$  est appelé opérateur de Lewis.

### Remarques

Une grandeur de réaction est une grandeur molaire, donc intensive.

Au cours d'une évolution élémentaire, isotherme et isobare, d'un système chimique fermé, on peut écrire :  $dU = \Delta_r U d\xi$ ,  $dH = \Delta_r H d\xi$ ,  $dS = \Delta_r S d\xi$ ,  $dG = \Delta_r G d\xi$ .

### □ Relations entre les grandeurs de réaction

Par définition de l'enthalpie libre et des grandeurs de réaction, on a :  $\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S$ .

D'après l'identité thermodynamique, on a aussi :  $\Delta_r S = - \left( \frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} \right)_P$ .