

EXERCICES
AVEC
SOLUTIONS

P. MORLAËS

J.-C. MORLAËS

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

Mathématiques supérieures et spéciales

Premier cycle universitaire

OCCASION

90,00

GIBERT  JOSEPH

VOILENT



CLASSES
PRÉPARATOIRES

Exercices de

CHIMIE

par

P. et J.-C. MORLAES

agrégés de sciences physiques

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

à l'usage des étudiants des
classes préparatoires

3^e édition

PARIS

LIBRAIRIE VUIBERT
BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 63

Des mêmes auteurs

EXERCICES DE CHIMIE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires, 16 x 24 cm, 160 pages, 1983, 15 F.

Exercices de

- Chimie organique
- Chimie minérale

- Chimie analytique

- Chimie physique

CHIMIE

EXERCICES DE CHIMIE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires, 16 x 24 cm, 160 pages, 1983, 15 F.

- Chimie organique
- Chimie minérale
- Chimie analytique

agrégés de sciences physiques

Par J. Arzouf et C. Meunier

THERMODYNAMIQUE

- Chimie organique

- Chimie minérale

CHIMIE

à l'usage des étudiants des

classes préparatoires

ISBN : 2-7117 - 4151-6

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, 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» (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© Librairie Vuibert, décembre 1983.
63, bd St-Germain
75005 Paris

Table des matières

Thermochimie.

1. Variétés allotropiques de V_2O_4 (<i>École de l'air, 1975</i>).....	15
2. Enthalpie d'hydratation de l'éthylène.....	16
3. Température de flamme (<i>I.N.A., 1974</i>).....	18
4. Énergie de liaison.....	19
5. Synthèse de SO_3 par le procédé de contact (<i>E.N.S., 1976</i>).....	25

Potentiels chimiques.

* 6. États de référence.....	33
* 7. Isomérisation (<i>E.N.S. Saint-Cloud, 1977</i>).....	35
8. Pression osmotique.....	39
9. Décomposition de l'iodate de sodium.....	41

Diagrammes binaires.

10. Distillation.....	49
11. Diagramme de cristallisation (<i>Agrégation, 1968</i>).....	50
12. Détermination d'une formule par cryométrie.....	56
13. Équilibres liquide-solide.....	58
14. Équilibres liquide-gaz-solide.....	64
15. Solubilité du carbonate de sodium.....	69
16. Étude des phénomènes de dissociation et d'association (<i>E.N.S. Saint-Cloud, 1977</i>).....	71

Équilibres chimiques.

17. Corrosion du fer (<i>E.N.S.I., option M, 1976</i>).....	87
18. Isobare de Van't Hoff (<i>E.N.S.E.T., 1973</i>).....	88
19. Oxydation du carbone (<i>Géologie, 1977</i>).....	89
20. Dissociation de PCl_5	91
21. Dissociation de N_2O_4 (<i>Chimie Centre, 1974</i>).....	92
22. Stabilité thermique de l'eau (<i>E.N.S.E.T., 1973</i>).....	96
23. Équilibres du monoxyde de carbone (<i>École centrale, 1973</i>).....	101
24. Décomposition de $CaCO_3$	105
25. Réduction des oxydes de fer par CO.....	107

92-90,00

CHIMIE

CHIMIE

COURS DE CHIMIE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 18 X 24 cm :

Exercices de

— Chimie chimique et chimie organique

— Solutions aqueuses

CHIMIE

EXERCICES DE CHIMIE, avec solutions, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 18 X 24 cm :

— Chimie chimique et chimie organique, 84 problèmes.
— Thermodynamique chimique, 84 problèmes.
— Les solutions aqueuses, 84 problèmes.

Exercices de chimie

Par J. Azavallier et C. Mehl

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 18 X 24 cm :

CHIMIE

des étudiants des
préparatoires

des étudiants des
préparatoires

LIBRAIRIE VUIBERT
BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 83
PARIS

A LA MÊME LIBRAIRIE

Des mêmes auteurs

COURS DE CHIMIE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 16 X 24 cm :

- *Cinétique chimique et chimie organique,*
- *Solutions aqueuses,*
- *Structure de la matière,*
- *Thermodynamique chimique.*

EXERCICES DE CHIMIE, avec solutions, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volumes 16 X 24 cm :

- *Cinétique chimique et structure de la matière*, 264 pages, 94 problèmes.
- *Thermodynamique chimique*, 152 pages, 34 problèmes.
- *Les solutions aqueuses*, 262 pages, 63 problèmes.

Par J. Arzallier et C. Mesnil

COURS DE CHIMIE ORGANIQUE, à l'usage des étudiants des classes préparatoires et du premier cycle universitaire, volume 16 X 24 cm :

- *Chimie organique, 1. générale*, 304 pages.
- *Chimie organique, 2. réactions*, 624 pages.

Exercices de

CHIMIE

par

P. et J.-C. MORLAES

agrégés de sciences physiques

THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

à l'usage des étudiants des
classes préparatoires

3^e édition

PARIS

LIBRAIRIE VUIBERT
BOULEVARD SAINT-GERMAIN, 63

002308

LIBRAIRIE VUIBERT

Des autres auteurs

COURS DE CHIMIE, 4 tomes des auteurs les plus connus de la chimie moderne. 16 x 24 cm.

Exercices de

- Chimie générale et chimie organique.
- Solutions.

CHIMIE

EXERCICES DE CHIMIE, 4 tomes des auteurs les plus connus de la chimie moderne. 16 x 24 cm.

- Chimie chimique et chimie organique. 104 pages, 16 problèmes.
- Thermodynamique chimique. 102 pages, 34 problèmes.
- Les solutions.

dirigés par des professeurs

Par J. Aron et C. Meunier

THERMODYNAMIQUE
CHIMIQUE

à l'usage des étudiants des

classes préparatoires

ISBN : 2-7117 - 4151-6

La loi du 11 mars 1957 n'autorisant aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, 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» (alinéa 1^{er} de l'article 40).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

© Librairie Vuibert, décembre 1983.
63, bd St-Germain
75005 Paris

Table des matières

Thermodynamique

1. Vérifier allotropique de V_2O_5 (École de l'air, 1975).....	15
2. Endothermie d'hydratation de l'hydrogène.....	16
3. Température d'équilibre (I.N.S.E.T., 1974).....	18
4. Exemple de.....	19
5. Spectres de CO_2 par le procédé..... (I.N.S.E.T., 1976).....	25

Avant-propos

Cet ouvrage est le deuxième d'un ensemble de trois livres consacrés à des exercices et problèmes de chimie générale à l'usage des élèves des classes préparatoires aux grandes Écoles et du premier cycle universitaire.

Nous avons rassemblé trente-quatre problèmes, dont la majorité a été donnée aux récents concours d'entrée aux grandes Écoles de façon que les étudiants aient conscience du but à atteindre et se donnent les moyens d'y parvenir.

Nous avons fait suivre chaque énoncé d'une solution détaillée. Elle n'est pas destinée à être lue passivement.

Il est difficile lorsqu'on considère les applications de la thermodynamique à la chimie de limiter le champ des investigations.

Nous avons tenté cependant de présenter un ensemble cohérent des conséquences des principes de la thermodynamique sans se limiter à la seule « loi d'action des masses ».

Les phénomènes que l'on rencontre en solution aqueuse sont l'objet du troisième ouvrage.

Nous souhaitons que malgré ses imperfections ce livre satisfasse ses utilisateurs.

Conscients de l'ampleur de leur tâche nous remercions tous ceux qui à la Librairie Vuibert ont permis par leur compétence la réalisation de cet ouvrage.

Les Auteurs.

18. Isotopie de l'azote (I.N.S.E.T., 1971).....	26
19. Oxydation du carbone (Génie, 1975).....	27
20. Dissociation de PCl_5	31
21. Dissociation de N_2O_4 (Chimie Centre, 1974).....	35
22. Instabilité thermique de l'eau (I.N.S.E.T., 1974).....	36
23. Équilibres de monoxyde de carbone (École centrale, 1974).....	101
24. Décomposition de $CaCO_3$	103
25. Mélanges des oxydes de fer par CO	107

Table des matières

Thermochimie.

1. Variétés allotropiques de V_2O_4 (*École de l'air, 1975*)..... 15
2. Enthalpie d'hydratation de l'éthylène..... 16
3. Température de flamme (*I.N.A., 1974*)..... 18
4. Énergie de liaison..... 19
5. Synthèse de SO_3 par le procédé de contact (*E.N.S., 1976*)..... 25

Potentiels chimiques.

- * 6. États de référence..... 33
- * 7. Isomérisation (*E.N.S. Saint-Cloud, 1977*)..... 35
8. Pression osmotique..... 39
9. Décomposition de l'iodate de sodium..... 41

Diagrammes binaires.

10. Distillation 49
11. Diagramme de cristallisation (*Agrégation, 1968*)..... 50
12. Détermination d'une formule par cryométrie..... 56
13. Équilibres liquide-solide..... 58
14. Équilibres liquide-gaz-solide..... 64
15. Solubilité du carbonate de sodium..... 69
16. Étude des phénomènes de dissociation et d'association (*E.N.S. Saint-Cloud, 1977*)..... 71

Équilibres chimiques.

17. Corrosion du fer (*E.N.S.I., option M, 1976*) 87
18. Isobare de Van't Hoff (*E.N.S.E.T., 1973*) 88
19. Oxydation du carbone (*Géologie, 1977*)..... 89
20. Dissociation de PCl_5 91
21. Dissociation de N_2O_4 (*Chimie Centre, 1974*)..... 92
22. Stabilité thermique de l'eau (*E.N.S.E.T., 1973*)..... 96
23. Équilibres du monoxyde de carbone (*École centrale, 1973*)..... 101
24. Décomposition de $CaCO_3$ 105
25. Réduction des oxydes de fer par CO..... 107

26. Hydrates salins (E.N.S.I., 1971).....	109
27. Oxydation par l'oxygène (École centrale, option M, 1975)....	116
28. Stabilité des oxydes de fer (E.N.S. Saint-Cloud, 1975).....	121
29. Oxydation de HCl (École vétérinaire, 1977).....	126
30. Dissociation de NO ₂	129
31. Synthèse du méthanol.....	132
32. Synthèse de SO ₃	137
33. Rendements	140
34. Oxydation des alliages fer-chrome.....	143

.....	15
.....	16
.....	18
.....	19
.....	22

Potentiel chimique

.....	33
.....	35
.....	39
.....	41

Décomposition des chlorures

.....	49
.....	50
.....	52
.....	58
.....	64
.....	69
.....	71

Potentiel chimique

.....	87
.....	88
.....	89
.....	91
.....	92
.....	96
.....	101
.....	102
.....	107

Symboles utilisés

- A_X : activité du corps X.
[X] : concentration molaire du corps X.
[X]₀ : concentration molaire initiale du corps X.
Log : logarithme népérien.
log : logarithme décimal.
T : température absolue.
t : température exprimée en degrés Celsius.
P_T : pression totale d'un mélange de gaz.
n_T : quantité de matière totale d'un mélange gazeux.
P_X : pression partielle du gaz X.
n_X : quantité de matière de gaz X.
μ_X : potentiel chimique de X.
U : fonction énergie interne.
H : fonction enthalpie.
S : fonction entropie.
G : fonction énergie de Gibbs.
C_p : capacité calorifique molaire isobare.
C_v : capacité calorifique molaire isochore.

- Δ : précédant le symbole d'une fonction indique la dérivation partielle par rapport au degré d'avancement de la réaction à température et pression constantes.
- L'exposant * indique la valeur d'une fonction associée à un corps pris dans un état de référence.
- L'exposant ⁰ indique la valeur d'une fonction associée à un corps pris dans son état standard.

Exemples : μ* : potentiel chimique de référence,
μ⁰ : potentiel chimique standard,

$$\Delta G^0 : \text{variation d'énergie de Gibbs standard} = \left(\frac{\partial G^0}{\partial \xi} \right)_{T, P}.$$

Constantes physico-chimiques

Nombre d'Avogadro: $\mathcal{N} = 6,022\ 5 \cdot 10^{23}$.

Volume molaire d'un gaz parfait à 0 °C sous 1 atmosphère: $22\ 414\ \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Constante d'un gaz parfait: $R = 8,314\ 3\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Définitions

Le premier principe traduit l'équivalence des formes « ordonnée » (travail) et « désordonnée » (chaleur) des échanges énergétiques entre un système et l'extérieur.

Fonction énergie interne U :

Le premier principe nous permet de définir une fonction d'état U telle que sa variation au cours d'une transformation d'un système soit égale à la somme du travail W et de la chaleur Q reçus par le système au cours de la transformation

$$\Delta U = W + Q.$$

Fonction enthalpie H :

Elle est définie à partir de l'énergie interne, la pression et le volume V du système :

$$H = U + PV.$$

Thermochimie :

C'est l'étude des chaleurs de réaction.

Pour une transformation isochore (W = 0) isotherme entre deux états d'équilibre du système $\Delta U = Q_V$.

Pour une transformation isobare [$\Delta(PV) = P\Delta V$] isotherme entre deux états d'équilibre $Q_P = \Delta H$.

Le deuxième principe est un principe d'évolution : un système isolé qui a subi une transformation réelle ne peut revenir à son état initial.

Pour une transformation infinitésimale d'un système en contact avec une source de température T, l'expression mathématique du deuxième principe est

$$\frac{\delta Q}{T} (\text{réelle}) \leq \frac{\delta Q}{T} (\text{réversible}) = dS.$$

Cette relation sert de définition à la fonction d'état *entropie S*.

Fonction d'état énergie de Gibbs :

Elle est définie à partir de $G = H - TS$. Pour un système qui évolue de manière isotherme et isobare, l'équilibre correspond au minimum de la fonction G.

Potentiel chimique :

C'est la grandeur molaire partielle

$$\mu_X = \left(\frac{\partial G}{\partial n_X} \right)_{T, P, n_Y}.$$

On peut en général le mettre sous la forme suivante :

$$\mu_{X, \text{phase } i} = \mu_{X, \text{phase } i}^0 + RT \text{Log } A_{X, \text{phase } i},$$

où A_X représente l'activité de X dans la phase i et μ_X^0 le potentiel chimique standard de X dans la phase i ; il ne dépend que de la température.

État standard :

- *Corps condensé* (solide ou liquide) : corps pur sous la pression de 1 atmosphère.
- *Gaz* : gaz parfait de même formule chimique sous la pression de 1 atmosphère.

— *Ion en solution aqueuse, électrolyte en solution aqueuse*: état, hypothétique infiniment dilué extrapolé à la molarité unité (1 mole d'ions par litre d'eau) sous la pression de 1 atmosphère.

Équilibre chimique :

Soit la réaction $\alpha_i A_i = \alpha'_i A'_i$. L'équilibre chimique (isobare, isotherme) correspond au minimum de la fonction G, c'est-à-dire à $\Delta G = 0$, soit à

$$\sum \alpha'_i \mu_{A'_i} - \sum \alpha_i \mu_{A_i} = 0,$$

soit encore

$$\sum \alpha'_i \mu_{A'_i}^0 - \sum \alpha_i \mu_{A_i}^0 = - \sum RT \text{Log} \frac{A_{A'_i}^{\alpha'_i}}{A_{A_i}^{\alpha_i}},$$

ou

$$\Delta G^0 = - RT \text{Log} \pi_{i \text{ algébrique}} a_{A_i}^{\alpha_i},$$

ΔG^0 est l'énergie de Gibbs standard, elle ne dépend que de la température.

Constante d'équilibre K^0 :

On pose

$$\Delta G^0 = - RT \text{Log} K_{\text{éq}}, \quad \text{avec } K_{\text{éq}} = \pi_i A_{A_i}^{\alpha_i},$$

la constante $K_{\text{éq}}$ ne dépend que de la température.

Isobare de Van't Hoff :

On peut déduire de $RT \text{Log} K_{\text{éq}} = - \Delta G^0$

$$\frac{d}{dT} \text{Log} K_{\text{éq}} = + \frac{\Delta H^0}{RT^2}.$$

Approximation d'Ellingham:

On considère ΔH^0 indépendant de la température ; ce qui permet d'intégrer facilement l'isobare de Van't Hoff.

La *variance* est égale au nombre de facteurs d'équilibre que l'on peut faire varier, indépendamment les uns des autres sans changer la nature de l'équilibre (nombre de phases et nature des espèces chimiques).

La règle de Gibbs permet de calculer la variance v d'un système

$$v = c + n - \varphi,$$

où c est le nombre de constituants indépendants, c'est-à-dire le nombre de constituants diminué du nombre de relations dues aux équilibres chimiques, φ le nombre de phases et n le nombre de paramètres d'état qui sont facteurs d'équilibre (en général $n = 2$; température et pression).