

Un ou deux exercices de thermodynamique chimique seront posés. La loi de Hess et le théorème sur les combinaisons linéaires de grandeurs standard n'ont pas encore été vus : $\Delta_r H^0$ dont être donnée. L'approximation d'Ellingham n'a pas encore été énoncée : il faut indiquer si $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$ dépendent de T ou non.

I. L'enthalpie libre : potentiel thermodynamique

- Constituant chimique et constituant physico-chimique.
- Fonction enthalpie libre G : potentiel thermodynamique adapté aux transformations à P et T constants. Différentielle de G .
- Relation de Gibbs-Helmoltz.

II. Potentiels chimiques

- Grandeurs molaires partielles $X_{m,i}$. Expression d'une grandeurs extensive X en fonction des $X_{m,i}$ à l'aide du théorème d'Euler.
- Potentiel chimique. Expression de $G = \sum_i n_i \mu_i$ en fonction des potentiels chimiques (par théorème d'Euler).
- Expression du potentiel chimique d'un gaz parait et d'un liquide pur ou solide pur (phase condensée idéale). Généralisation admise des expressions des potentiels chimiques. Activité chimique d'un constituant physico-chimique.
- Grandeurs molaires standard $G_{m,i}^0(T)$, $H_{m,i}^0(T)$ et $S_{m,i}^0(T)$.

III. Critère d'évolution et d'équilibres d'un système chimique

- Grandeurs de réaction $\Delta_r G$, $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$. Grandeurs standard de réaction $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$ et $\Delta_r S^0$. Relations :

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S, \quad \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H}{T^2}$$

et

$$\frac{\partial \Delta_r G}{\partial T} = - \Delta_r S$$

et idem :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0, \quad \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H^0}{T^2}$$

et

$$\frac{d \Delta_r G^0}{dT} = - \Delta_r S^0$$

- Quotient réactionnel Q_r et relations :

$$\Delta_r G = \Delta_r G^0(T) + RT \ln Q_r; \quad \Delta_r S = \Delta_r S^0(T) - R \ln Q_r$$

et

$$\Delta_r H = \Delta_r H^0(T)$$

- Condition d'équilibre d'une réaction chimique. Constante d'équilibre $K^0(T)$ et loi d'action des masses (LAM). Évolution de $K^0(T)$ avec T . Loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln K^0(T)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0(T)}{RT^2}$$

- Critères sur le sens d'évolution d'une réaction chimique : $\Delta_r G(\xi = 0) = 0$ et/ou comparaison de $Q_{r,I}$ à K^0 .

IV. Transferts thermiques au cours d'une réaction chimique

- Pour une transformation monobare : $H_F - H_I = Q_P$.
- Pour une réaction chimique à la fois monobare et monotherme :

$$Q_P = \Delta_r H^0(T_a) \xi_F$$

avec T_a température du thermostat.

- Cas d'une réaction monobare et adiabatique : température de flamme T_F .