1. Diffusion thermique en entier. Cours et exercices.
2. Enthalpie libre et potentiel chimique en question de cours uniquement.
3. Thermochimie : premier et second principe en question de cours uniquement.

ENTHALPIE LIBRE ET POTENTIEL CHIMIQUE

I. Une nouvelle fonction d'état : enthalpie libre G

- $G = U + PV - TS$ et pour une transformation monotherme (source de température T_s) et monobare avec un échange de travail autre que les forces de pression :

$$G_F - G_I = W_{\text{autre}}(I \to F) - T_s\, S_c(I \to F) \leqslant W_{\text{autre}}(I \to F)$$

- Si $W_{\text{autre}}(I \to F) = 0$ ou $W_{\text{autre}}(I \to F) < 0$, G ne peut que diminuer. Dans ce cas on admet que G est minimale à l'équilibre et joue le rôle d'un potentiel thermodynamique.

II. Enthalpie libre d'un système monophasé homogène

- G est une fonction d'état : $G = G(T, P, n_1, ..., n_K)$. Identité thermodynamique : $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{k=1}^{K} \mu_k\, dn_k$ pour un système monophasé.
- Homogénéité (de degré 1) d'une grandeur extensive : $X(T, P, \lambda n_1, ..., \lambda n_K) = \lambda\, X(T, P, n_1, ..., n_K)$. Théorème d'Euler et définition des grandeurs molaires partielles :

$$X = \sum_{k=1}^{K} n_k \widetilde{X} \quad \text{avec} \quad \widetilde{X} = \left(\frac{\partial X}{\partial n_k}\right)_{T,P,n_{\ell \neq k}}$$

  En particulier : $G = \sum_{k=1}^{K} n_k \mu_k$
- Cas particulier d'un corps pur monophasé : $X(T, P, n) = nX_m(T, P)$ (X_m = grandeur molaire associée à X). $\widetilde{X} = X_m(T, P)$.

III. Étude du potentiel chimique. Activité

- Potentiel chimique d'un corps pur gazeux ; d'un corps pur en phase condensée idéale.
- Expression général du potentiel chimique, potentiel chimique standard : $\mu_k = \mu_k^{\circ}(T) + RT \ln(a(B_k))$. Les expressions des activités sont à connaître.
- Grandeurs molaires standard : $G_{m,k}^{\circ}$, $S_{m,k}^{\circ}$ et $H_{m,k}^{\circ}$

THERMOCHIMIE

I. Enthalpie libre d'une réaction. Sens d'évolution et équilibre chimique

- Avancement d'une réaction. Variables de De Donder.
- Expressions de l'enthalpie libre de réaction :

$$\Delta_r G = \sum_{i=1}^{N} \nu_i \mu_i \quad \text{et} \quad \Delta_r G = \Delta_r G^{\circ}(T) + RT \ln(Q_r)$$

- Critère d'équilibre chimique : loi d'action des masses ou loi de Guldberg et Waage.

Questions de cours :

1. Définition et propriétés de $\overrightarrow{j_Q}$. Loi de Fourier. Donner quelques ordres de grandeur de conductivités thermiques. Discuter la présence du signe "$-$" dans la loi de Fourier.
2. Établir l'équation de diffusion thermique dans un des trois systèmes de coordonnées (au choix du colleur) en appliquant le premier principe à des tranches ou des coquilles élémentaires.
3. Établir l'équation vérifiée par $T(x,t)$ dans une ailette de refroidissement cylindrique de rayon R en raisonnant sur une tranche élémentaire comprise entre x et $x + \mathrm{d}x$.
4. Définir un champ vectoriel à flux conservatif. Énoncer le théorème d'Ostrogradski. Faire le lien avec le flux sortant à travers une surface fermée.
5. Calculer la résistance thermique d'une tige isolée thermiquement sur sa surface latérale dans un modèle où $T = T(x)$.
6. Énoncer les lois d'association série et parallèle des résistances thermiques. Les démontrer dans le cas d'une association série ou parallèle de barres (au choix du colleur).
7. Donner les expressions possibles de l'activité chimique d'une espèce B.
8. - Donner sans démonstration l'expression de $\Delta_r G$ en fonction des potentiels chimique puis montrer la relation entre $\Delta_r G$ et le quotient réactionnel Q_r.
   - Énoncer le critère d'équilibre chimique et en déduire la loi d'action de masse (LAM) ou loi de Guldberg et Waage. Définir la constante d'équilibre K°.