1. Diffusion thermique en entier. Cours et exercices.
2. Enthalpie libre et potentiel chimique en cours et exercices.
3. Thermochimie : en cours et en exercices. **Un exercice de thermodynamique chimique sera systématiquement posé.**

   Attention : la loi de Hess n'a pas encore été traitée. Ne pas donner d'enthalpies standard de formations pour cette semaine. Donner l'enthalpie standard de la réaction directement. Ne pas donner de déplacements d'équilibres chimiques non plus.

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 :

$$G_F - G_I = W_{\neq \mathrm{p}}(I \to F) - T_s\, S_c(I \to F) \leqslant W_{\neq \mathrm{p}}(I \to F)$$

- Si $W_{\neq \mathrm{p}}(I \to F) = 0$ ou $W_{\neq \mathrm{p}}(I \to F) < 0$, 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 : $\mathrm{d}G = -S\,\mathrm{d}T + V\,\mathrm{d}P + \sum_{k=1}^{K} \mu_k\, dn_k$
- 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 :

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

  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). $\widetilde{X} = X_m(T, P)$.

$$\mu = G_m(T, P) \quad \text{avec} \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P = -S_m \text{ et } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_m$$

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.
- Sens d'évolution de la réaction.
- Application à l'étude du corps pur diphasé.

II. Grandeurs standard de la réaction. Loi de Van't Hoff

- Définition et relations entre grandeurs standards.
- Évolution de K° avec T : loi de Van't Hoff.
- Approximation d'Ellingham.

III. Transferts thermiques au cours d'une réaction chimique

- Cas d'une réaction monobare et monotherme
- Cas d'une réaction monobare et adiabatique. Température de flamme.

Questions de cours :

1. Donner les expressions possibles de l'activité chimique d'une espèce B.
2. - 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 de Guldberg et Waage. Définir la constante d'équilibre K°.
   - Donner les deux formes du critère d'évolution d'une réaction chimique.
3. - Donner sans démonstration les trois relations liant $\Delta_r G^{\circ}$,$\Delta_r S^{\circ}$ et $\Delta_r H^{\circ}$.
   - Démontrer la loi d'évolution de la constante d'équilibre K° en fonction de la température (loi de Van't Hoff).
   - Énoncer l'approximation d'Ellingham.
4. Énoncer la loi donnant la chaleur échangée entre un système et une source de chaleur pour une évolution monobare et monotherme en fonction de $\Delta_r H^{\circ}$.