

Programme de colles – Chimie PSI – Semaine du 11/11/2024

Chapitre TC2 : Enthalpie libre et potentiel chimique

- ❖ Potentiel thermodynamique.
- ❖ Enthalpie libre.
- ❖ Transformation isotherme isobare : établissement de $\Delta G = W' - TS_c$
- ❖ Travail utile récupérable
- ❖ G est un potentiel thermodynamique pour les transformations spontanées à T, P constants.
- ❖ Identités thermodynamiques pour U, H, G .
- ❖ Equations de Maxwell (pour la thermodynamique).
- ❖ Potentiel chimique du corps pur.
 - Ecriture de dG
 - Identifier μ^* à l'enthalpie libre molaire, $G(P, T, n) = n \mu^*(T, P)$
 - Expression générale $\mu^*(T, P) = \mu^0(T) + RT \ln(a)$
 - Activité d'un corps pur gaz ou état condensé.
 - Théorème de Schwartz
 - Démonstration de $d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$ (formule pas à connaître)
- ❖ Potentiel chimique d'un constituant d'un mélange idéal
 - Ecriture de dG
 - Identifier μ_i à l'enthalpie libre molaire partielle du constituant i . $G = \sum_i n_i \mu_i$
 - Expression générale $\mu_i(T, P, composition) = \mu_i^0(T) + RT \ln(a_i)$
 - Définition d'un mélange idéal
 - Activité d'un constituant d'un mélange idéal : gaz parfait ; état condensé ; cas d'une solution aqueuse diluée.

Chapitre TC3 : Changement d'état du corps pur

- ❖ Vocabulaire des changements d'état.
- ❖ Diagramme (P, T) , point critique, point triple.
- ❖ Evolution d'un corps pur diphasé : transfert de matière vers la phase de plus faible potentiel chimique.
- ❖ Condition d'équilibre d'un corps pur diphasé : égalité des potentiels chimiques.
- ❖ Variance d'un corps pur sous φ phases. $\nu = X - Y$
 - Cas du corps pur sous 1 phase.
 - Cas du corps pur sous 2 phases.
 - Cas du corps pur sous 3 phases.
 - Bilan : $\nu = 3 - \varphi$
 - Variance réduite.
- ❖ Bilan thermodynamique. Différencier changement d'état réversible et irréversible.
- ❖ Enthalpie molaire de changement d'état.
- ❖ Entropie molaire de changement d'état.
- ❖ Grandeurs continues et discontinues dans un changement d'état réversible.

Chapitre TC4 : Equilibres chimiques

- ❖ Entropie de réaction. Définition, méthode de calcul.
- ❖ Prédiction du signe d'une entropie standard de réaction
- ❖ Enthalpie libre de réaction. Définition ; lien avec $\Delta_r H$ et $\Delta_r S$.
- ❖ Combinaison linéaire de réactions et calcul de $\Delta_r G$
- ❖ Calcul des enthalpies libres de réaction. Les deux méthodes.

- ❖ Influence de la température : $\frac{d \Delta_r G^0(T)}{dT} = -\Delta_r S^0$
- ❖ Principe d'évolution chimique : signe de $\Delta_r G$ et sens de réaction
- ❖ Interprétation de l'équilibre : $\Delta_r G = 0$ et valeur minimale de $G(\xi)$
- ❖ Quotient réactionnel : savoir $\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q_r$ et savoir le démontrer.
- ❖ Définition de la constante thermodynamique d'équilibre.
- ❖ Loi d'action des masses
- ❖ Critère d'évolution chimique. Obtenir $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^0} \right)$. Savoir interpréter le résultat : trouver le sens d'évolution du système en comparant Q_r et K^0
- ❖ Combinaison linéaire de réactions chimiques : calcul de K^0
- ❖ Savoir exprimer le quotient réactionnel à l'aide des expressions des activités vues en TC2.
- ❖ Loi de Van't Hoff (démonstration hors-programme).
- ❖ Savoir discuter le sens de variation de K^0 avec la température en fonction du signe de $\Delta_r H^0$.
- ❖ Température d'inversion. Interprétation physique.