

## Programme pour la semaine du 16/10/17 au 20/11/17

### Thermodynamique chimique

Liens entre grandeurs de réaction : égalité entre  $\Delta_r X$  et  $\Delta_r X^\circ$  avec  $X = H, U$  (pas démontré). Obtention des grandeurs thermodynamiques d'une réaction : lien entre  $Q_p$  et  $\Delta_r H^\circ$  pour une réaction isotherme. Définition de  $\Delta_r X^\circ$ , application à l'obtention de  $\Delta_r H^\circ$  (loi de Hess). Réactions particulières (dissociation des liaisons, atomisation), température de flamme.

Le potentiel chimique, cas du corps pur : définition et liens avec  $G^*$ , dérivées de  $\mu^*$  selon  $T$  ou  $P$ , calcul général (à  $T$ ) de  $\mu^*$ , application au cas d'un gaz parfait pur, d'une phase condensée pure (simplification), rappel sur les états standard associés.

Potentiel chimique d'un mélange de gaz parfaits, description d'un mélange condensé idéal. Potentiel chimique d'un soluté (description possible dans l'échelle des concentrations). Notion d'activité  $a_i$  et état standard hypothétique associé.

Affinité chimique : définition, expression en fonction de la constante thermodynamique  $K^\circ(T)$  et du quotient  $Q$  de la réaction  $\mathcal{A} = RT \cdot \ln(K^\circ(T)/Q)$ . Critère d'évolution spontanée et signature de l'équilibre (relation de De Donder).

Calcul de  $\Delta_r G^\circ(T)$ , hypothèse d'Ellingham. Evolution de la constante  $K^\circ$  avec  $T$ , formule de Van't Hoff.

Etude de l'équilibre : relation de Guldberg et Waage ou Loi d'action des masses  $K^\circ(T) = Q_{\text{eq}}$ . Etude du système hors équilibre selon le signe de  $\mathcal{A}$ , notion de rupture d'équilibre.

Nombreux exemples.

Etude de l'évolution de la réaction chimique à  $T, P$  constants : lien avec l'étude graphique de  $G(\xi)$  ( $G$  minimal à l'équilibre). Calcul de  $\Delta G$  et  $\Delta S$  en exercice.

Etude thermodynamique de l'osmose.

Notion de variance et de facteurs d'équilibre, calcul sur un exemple.

Déplacement d'équilibre : généralités et loi expérimentale de modération de Le Châtelier, variation de  $K^\circ(T)$  selon la température. Effet sur l'équilibre de la modification infinitésimale des facteurs d'équilibre suivants :  $T$  (loi de Van't Hoff),  $P$  (loi de Le Châtelier). Evolution du quotient sur l'exemple de l'ajout infinitésimal d'un constituant physico-chimique (actif ou inactif) à  $T$  constant, incidence sur le déplacement de l'équilibre.

Tout exercice.

### Révisions de première année

- Chimie des solutions : pH et titrages acido-basiques, précipités et complexes.