

## Programme de Khôlles de Physique-Chimie.

↳ Sous forme de questions de cours et d'exercices, on interrogera sur :

### THERMODYNAMIQUE (PTSI et PT)

#### **PTSI et PT : Equilibres diphasés : Changements d'état**

Diagrammes d'états :  $p(T)$ ,  $p(v)$  (Clapeyron), pression de vapeur saturante, point triple, point critique, courbe de saturation (ébullition et rosée), isothermes d'Andrews.

Transition de première espèce : Discontinuités de volume massique, d'enthalpie et d'entropie.

Définition de la chaleur latente de changement d'état (+ évolution avec la température jusqu'au point critique), relation de Clapeyron. relation entre les discontinuités d'entropie et d'enthalpie lors du changement d'état équilibré (isotherme et isobare)

Introduction de la grandeur d'état enthalpie libre  $G$  (et massique  $g$ ) : définition, continuité.

Titre en vapeur, **théorème des moments (démonstration et utilisation)**

- Diagrammes d'état :

- **Diagramme entropique  $T(s)$**  : allure des isobares, isotitres et isenthalpes dans cette représentation.
- **Diagramme de Mollier  $h(s)$**  : allure des isobares et isothermes.

**Utilisations diverses des ces diagrammes de corps pur au voisinage de l'équilibre liquide-vapeur**

### THERMOCHIMIE ( PT)

- Interprétation :  **$G$  potentiel thermodynamique** lors de transformations isobares et isothermes (mais également monobare et monotherme) (sans travail récupéré)

- **Grandeurs molaires partielles** (ou grandeurs de « mélange »)

- L'enthalpie libre molaire partielle d'un constituant chimique dans une phase : **potentiel chimique**

- **Notion d'état standard de référence** : activité d'une entité dans une phase (définition générique)

- Cas particuliers : corps condensés seuls dans leur phase, gaz dans un mélange idéal, mélange idéal de liquides, soluté, solvant.

- **Grandeurs de réaction** (définition, combinaison linéaire de grandeurs molaires partielles, exemples)

- Etat standard de référence **d'un élément, corps purs simples de référence, grandeurs de formation.**

- **Loi de HESS** (Grandeurs de formation des corps purs)

- **Lois de KIRCHHOFF**

- **Critère de sens spontané d'avancement de « réaction » :**

**signe de l'enthalpie libre de « réaction »** (associée à une équation-bilan donnée) dans les activités du mélange réactionnel initial. (L'affinité chimique de « réaction » (HP) a aussi été définie). Relation à la création d'entropie par unité d'avancement

- Relation entre affinité et affinité standard

- **Constante thermodynamique d'équilibre  $K(T)$**

- **Loi de GULDBERG ET WAAGE + Expression de  $K(T)$  avec  $\Delta_r G^\circ(T)$**

Évolution d'un système lors d'une transformation chimique modélisée par une seule réaction chimique **avancement**, **activité  $a$  (suivant la phase)**, **quotient réactionnel  $Q$ , critère d'évolution**

Composition chimique du système dans l'état final : **état d'équilibre chimique ou transformation totale (= rupture d'équilibre)**

- **Loi de (l'isobare de) Vant'Hoff**

- **Estimation d'une constante d'équilibre à toute température à partir des tables thermodynamiques**

- **Variance : définition + méthode de calcul**

- Etude de l'effet de perturbations indépendantes sur l'affinité par une présentation avec état perturbé fictif de déséquilibre sans réaction chimique

- **Loi de modération de Lechatelier** (applications au  $dT$  et  $dp$ ) : rôle crucial de  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r v_g$