

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Potentiel chimique ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	Définir le potentiel chimique à l'aide de la fonction enthalpie libre et donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité.	Définir un potentiel thermodynamique. Définir les potentiels thermodynamiques U (énergie interne), H (enthalpie) et G (enthalpie libre) pour un système physique, sans réaction physico-chimique. Préciser les variables dont ils dépendent. En quoi l'enthalpie libre est un potentiel thermodynamique intéressant ? On appelle potentiel thermodynamique une fonction d'état évoluant vers un minimum à l'équilibre. On définit $U(S, V) \quad ; \quad H(S, P) = U + PV \quad ; \quad G(T, P) = H - TS$ Les différentielles s'écrivent $dU = TdS - PdV \quad ; \quad dH = TdS + VdP \quad ; \quad dG = VdP - SdT$ $G(T, P)$ est intéressant car la température et la pression sont des grandeurs facilement mesurables et contrôlables. Dans le cas d'un système avec réaction physico-chimique, définir le potentiel chimique et dG. Donner l'expression du potentiel chimique en fonction de l'activité d'un constituant. Maintenant G dépend de T, P et n_i (quantité de matière des constituants i du système). $\mu_i(T, P) = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}} \quad \text{alors} \quad dG = VdP - SdT + \sum_i (\mu_i dn_i)$ On admet l'expression générale $\mu_i(T, P) = \mu_i^\circ(T) + RT \ln(a_i)$ avec $\mu_i^\circ(T)$ le potentiel chimique standard de l'état de référence. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Comme le potentiel chimique du composant i correspond à l'enthalpie molaire de ce constituant, on a $G(T, P, n_i) = \sum_i n_i \mu_i(T, P)$

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	Justifier qualitativement ou prévoir le signe de l'entropie standard de réaction. Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées.	Définir les différentes grandeurs de réaction et les grandeurs standard associées. On définit les grandeurs standard de réaction : $\Delta_r H^\circ = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = \left(\frac{\partial S}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ} \quad \text{et} \quad \Delta_r G^\circ = \left(\frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{T, P^\circ}$ avec $\Delta_r S^\circ$ en $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r G^\circ$ en J mol^{-1} Les grandeurs de réaction se définissent de la même manière, mais à pression P quelconque. Interpréter le signe de l'entropie standard de réaction. L'entropie augmentant avec le désordre, elle augmente lorsque le nombre de moles de gaz augmente. Donc l'entropie standard de réaction est positive lorsque le nombre de moles de gaz augmente.
Évolution d'un système chimique.	Relier création d'entropie et enthalpie libre de réaction lors d'une transformation d'un système physico-chimique à pression et température fixées. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physicochimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction.	Établir la relation entre dG et δS_c. Prévoir le sens d'évolution. La transformation se faisant à T et P constantes, alors $T_{\text{ext}} = T$ et $P_{\text{ext}} = P$, donc $dU = \delta Q - PdV \quad \text{et} \quad dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ Donc $dU = TdS - PdV - T\delta S_c \quad ; \quad dH = TdS + VdP - T\delta S_c \quad ; \quad dG = VdP - SdT - T\delta S_c$ Si T et P sont constantes, alors $dG = -T\delta S_c$ Or $S_c > 0$ pour une transformation irréversible, donc $dG < 0$. Le système évolue spontanément dans le sens de décroissance de G.

Notions et contenus	Capacités exigibles	Détail																				
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées.	Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess. Déterminer les grandeurs standard de réaction d'une réaction dont l'équation est combinaison linéaire d'autres équations de réaction.	Donner la relation entre $\Delta_r G^\circ(T)$, $\Delta_r H^\circ(T)$ et $\Delta_r S^\circ(T)$. Que dire dans l'approximation d'Ellingham ?																				
		$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \Delta_r S^\circ(T)$ Dans l'approximation d'Ellingham, on considère $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ indépendants de la température, en l'absence de changement d'état.																				
		Relier l'entropie standard de réaction aux entropies molaires standard des constituants, ainsi que l'enthalpie standard de réaction aux enthalpies standard de formation des constituants.																				
		$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i \nu_i S_{m,i}^\circ(T) \quad \text{et} \quad \Delta_r H^\circ(T) = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ(T)$																				
		Que dire d'une grandeur standard de réaction d'une réaction s'exprimant comme une combinaison linéaire d'autres réactions ?																				
		$\text{si } (E) = \sum_i \alpha_i (E_i) \quad \text{alors} \quad \Delta_r X^\circ(T) = \sum_i \alpha_i \Delta_r X_i^\circ(T)$																				
		On considère les deux réactions suivantes $2 \text{ Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = 2 \text{ CuCl(s)}$ (1) et $\text{Cu(s)} + \text{Cl}_2(\text{g}) = \text{CuCl}_2(\text{s})$ (2)																				
		<table><tr><td></td><td>Cu(s)</td><td>Cl₂(g)</td><td>CuCl(s)</td><td>CuCl₂(s)</td></tr><tr><td>Données thermodynamique à 25 °C :</td><td></td><td></td><td></td><td></td></tr><tr><td>$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol⁻¹)</td><td>-</td><td>-</td><td>-137,2</td><td>-220,1</td></tr><tr><td>S_m° (J K⁻¹ mol⁻¹)</td><td>33,2</td><td>223</td><td>86,2</td><td>108,1</td></tr></table>		Cu(s)	Cl ₂ (g)	CuCl(s)	CuCl ₂ (s)	Données thermodynamique à 25 °C :					$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-	-	-137,2	-220,1	S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	33,2	223	86,2	108,1
	Cu(s)	Cl ₂ (g)	CuCl(s)	CuCl ₂ (s)																		
Données thermodynamique à 25 °C :																						
$\Delta_f H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	-	-	-137,2	-220,1																		
S_m° (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	33,2	223	86,2	108,1																		
		Exprimer $\Delta_r G_1^\circ$ et $\Delta_r G_2^\circ$ des deux réactions.																				
		$\Delta_r H_1^\circ = -2 \times 137,2 = -274,4 \text{ kJ} \quad \text{et} \quad \Delta_r S_1^\circ = 2 \times 86,2 - 223 - 2 \times 33,2 = -117,0 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Donc $\Delta_r G_1^\circ(T) = -274,4 \times 10^3 + 117,0T$ en J mol⁻¹. $\Delta_r H_2^\circ = -220,1 \text{ kJ} \quad \text{et} \quad \Delta_r S_2^\circ = 108,1 - 223 - 33,2 = -148,1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ Donc $\Delta_r G_2^\circ(T) = -220,1 \times 10^3 + 148,1T$ en J mol⁻¹.																				