

Dans la partie « **Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques** », on adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i = \mu_{i,\text{réf}} + RT \ln(a_i)$ qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'établissement de cette expression est hors programme. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un constituant en phase condensée pure n'est pas abordée. On se limite aux cas d'une espèce chimique pure, d'une espèce en solution aqueuse très diluée et d'une espèce en mélange de gaz parfaits avec référence à l'état standard. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température. Les grandeurs standard de réaction permettent la détermination de la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre K° d'une réaction, valeur qui était simplement donnée en première année. C'est ainsi l'occasion de revenir sur la détermination de la composition du système physico-chimique en fin d'évolution.

La notion d'affinité chimique n'est pas utilisée, le sens d'évolution spontanée d'un système hors d'équilibre, à température et pression fixées, est déterminé par le signe de l'enthalpie libre de réaction $\Delta_r G$.

Enfin, l'étude de l'influence de la modification d'un paramètre (pression, température ou composition) sur un système chimique permet d'aborder la problématique de l'optimisation des conditions opératoires d'un procédé chimique.

Les illustrations et applications sont choisies dans le domaine industriel, dans la vie courante et au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
7.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physico-chimiques	
Enthalpie libre.	Justifier que l'enthalpie libre est le potentiel thermodynamique adapté à l'étude des transformations isothermes, isobares et spontanées. Exprimer l'entropie créée en fonction de la variation d'enthalpie libre.
Identités thermodynamiques. Potentiel chimique.	Citer les expressions des différentielles de U, H, G. Distinguer les caractères intensif ou extensif des variables utilisées.
Potentiel chimique du corps pur.	Identifier le potentiel chimique d'un corps pur à son enthalpie libre molaire.
Conditions d'équilibre d'un corps pur sous plusieurs phases.	Établir l'égalité des potentiels chimiques pour un corps pur en équilibre sous plusieurs phases. En déduire l'existence d'une courbe d'équilibre sur un diagramme (P,T).
Paramètres intensifs.	Identifier un jeu de paramètres intensifs indépendants permettant la description d'un système physico-chimique en équilibre.
Évolution d'un système sous plusieurs phases.	Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases.
Potentiel chimique d'une espèce chimique dans un mélange ; enthalpie libre d'un système chimique. Activité.	Donner l'expression (admise) du potentiel chimique d'un constituant en fonction de son activité. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques.
Enthalpie de réaction, entropie de réaction, enthalpie libre de réaction et grandeurs standard associées. Relation entre enthalpie libre de réaction et quotient de réaction ; équilibre physico-chimique ; évolution d'un système chimique.	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. Prévoir le sens d'évolution à pression et température fixées d'un système physico-chimique dans un état donné à l'aide de l'enthalpie libre de réaction. Déterminer les grandeurs standard de réaction à partir des tables de données thermodynamiques et de la loi de Hess.

Constante thermodynamique d'équilibre ; relation de Van 't Hoff.	Citer et exploiter la relation de Van 't Hoff. Déterminer la valeur de la constante thermodynamique d'équilibre à une température quelconque. Déterminer l'évolution de la valeur d'une constante thermodynamique d'équilibre en fonction de la température.
État final d'un système : équilibre chimique ou transformation totale.	Déterminer la composition chimique d'un système dans l'état final, en distinguant les cas d'équilibre chimique et de transformation totale, pour une transformation modélisée par une réaction chimique unique.
Optimisation thermodynamique d'un procédé chimique : - par modification de la valeur de K° ; - par modification de la valeur du quotient réactionnel.	Identifier les paramètres d'influence et leur contrôle pour optimiser une synthèse ou minimiser la formation d'un produit secondaire indésirable.