

Spé PC*: Chimie

Programme du 09-12 au 14-12 c.-à-d. semaine n°15 du colloscope

Cours et exercices :

PC Atomistique : **paragraphe 2.1 page 20**

OM **paragraphe 2.2 page 21**

Interaction de 2 OA, méthode CLOA

* cas des molécules diatomiques homonucléaires diagrammes corrélés ou pas

* cas des molécules diatomiques hétéronucléaires

OM liante, antiliante, non liante dans un diagramme simple

caractère "sigma" et "pi"

HO, BV

Orbitales de fragments

les O Frontières ne sont pas au programme

PC Thermodynamique **paragraphe 1.2 page 13**

Les 3 principes de la thermodynamique ; fonctions U, H, S, G

Expressions de dU, dH, dG par les Identités thermodynamiques ou par des bilans ou par les variables (T,P, ξ)

Formule de Gibbs-Helmoltz

Démonstration de $dG \leq \delta W'$ à T et P constants

Grandeurs molaires et grandeurs molaires partielles (exemple du volume) ; identité d'Euler

Potentiel chimique : définition, influence de P, de T, équilibre thermodynamique, évolution spontanée en cas de gradient de potentiel chimique

Expressions des potentiels chimiques sous la forme $\mu_i(T, P, \text{composition}) = \mu_i^{\text{ref}}(T,P) + RT \cdot \ln a_i$ (sauf pour les gaz parfaits...)

Calculs de ΔZ (pour $Z = U, H, G, V, S, \dots$)

Osmose

Les grandeurs de réaction ne sont pas au programme

Questions de cours à préparer

1. Diagramme d'OM du dioxygène, construction, remplissage, comparaison avec le modèle de Lewis
2. Fonction G : def, expressions de dG, démontrer que $dG < \delta W'$ à T et P constants
3. Expression du potentiel chimique d'un gaz parfait (démonstration à connaître)

1.2. Deuxième principe de la thermodynamique appliqué aux transformations physicochimiques

Le critère d'évolution spontanée d'un système, utilisé dès la première année en chimie, est démontré par application du second principe de la thermodynamique introduit en physique en première année. On adopte pour les potentiels chimiques une expression générale : $\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \cdot \text{Ln} a_i$ qui fait référence aux activités a_i introduites en première année. L'influence de la pression sur le potentiel chimique d'une espèce en phase condensée est illustrée à travers le phénomène d'osmose.

Les transformations physico-chimiques envisagées sont des transformations isobares. Pour le calcul des grandeurs standard de réaction, les enthalpies et entropies standard de réaction sont supposées indépendantes de la température. Les capacités numériques abordées en PCSI pour déterminer l'état final d'un système dont la transformation est modélisée par une ou deux réactions peuvent être réactivées.

En première année, la relation d'Arrhenius a permis de modéliser, au niveau macroscopique, l'évolution de la constante de vitesse d'une réaction chimique avec la température et a introduit la notion d'énergie d'activation qui suggère qu'un système doit surmonter une barrière énergétique pour réagir ; cette modélisation empirique n'a nécessité aucune connaissance microscopique sur l'évolution du système et sur le mécanisme réactionnel. La théorie du complexe activé (état de transition) repose sur un modèle microscopique (dont les hypothèses ne sont pas abordées) et permet de relier les propriétés d'un système réactif à la constante de vitesse de réaction à travers la relation d'Eyring (non démontrée) dont l'expression est analogue à celle de la relation d'Arrhenius. La constante de vitesse est ainsi reliée aux enthalpie et entropie standard d'activation, définies en considérant les différences de ces grandeurs entre état de transition et état réactif.

Problématiques, illustrations et applications sont choisies dans le domaine industriel (optimisation d'une synthèse, traitement d'une eau par procédés osmotiques, etc.), en biologie (ATP et réactions couplées, respiration, etc.), et en géosciences (sédimentation, concrétions calcaires, etc.), mais aussi au niveau du laboratoire.

Notions et contenus	Capacités exigibles
Identités thermodynamiques ; potentiel chimique. Entropie, entropie molaire standard absolue. Enthalpie libre.	Écrire les identités thermodynamiques pour les fonctions U, H et G . Distinguer et justifier le caractère intensif ou extensif des grandeurs physiques utilisées. Interpréter qualitativement une variation d'entropie en termes de nombre de micro-états accessibles.
Potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \cdot \text{Ln}(P_i/P^\circ)$ Potentiel chimique $\mu_i = \mu_i^{\text{ref}} + RT \cdot \text{Ln} a_i$ dans les cas modèles de : - espèces chimiques en phase condensée en mélange idéal ; - solutés infiniment dilués. Influence de la pression sur μ_i^{ref} pour des espèces en phase condensée.	Établir l'expression du potentiel chimique dans le cas modèle des gaz parfaits purs. Utiliser le potentiel chimique pour prévoir l'évolution d'un système contenant une espèce chimique dans plusieurs phases. Exprimer l'enthalpie libre d'un système chimique en fonction des potentiels chimiques. Déterminer une variation d'enthalpie libre, d'enthalpie et d'entropie entre deux états du système chimique.
Osmose, pression osmotique d'une solution.	Utiliser le potentiel chimique pour interpréter le transfert d'un solvant au travers d'une membrane. Relier la pression osmotique à la différence de potentiel chimique du solvant dans les deux phases.