

P1) Evolutions d'un état de surfusion vers un état d'équilibre

Dans un tube à essais thermiquement isolé sont placés 30 g de phosphore en surfusion à une température θ . Pour un corps pur, la surfusion est l'état métastable du corps restant à l'état liquide à une température inférieure à sa température de fusion. La surfusion cesse brusquement par addition d'un micro cristal de phosphore. Le système évolue alors vers un état thermodynamiquement stable qui n'est pas nécessairement un état d'équilibre biphasique. On peut supposer la pression constante.

- Quelle est la grandeur thermodynamique qui se conserve lors de la transformation ?
- Quels peuvent être les états finals (ou finaux, toléré par le Robert) du système selon que la température initiale est éloignée ou proche de la température de fusion ?
- Déterminer l'état final du système (température et composition) dans les deux cas suivants :
 - $\theta = 42^\circ\text{C}$
 - $\theta = 12,5^\circ\text{C}$.

Données :

La température standard de fusion du phosphore vaut 44°C et son enthalpie massique standard de fusion à cette température vaut $20,9 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Les capacités thermiques massiques (supposées indépendantes de la température) valent $0,795 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le phosphore solide et $0,837 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$ pour le phosphore liquide.

P2) Compression d'un mélange air-eau

Un récipient de volume 1 litre contient, à 100°C , 1 g d'air et 1 g d'eau.

- Calculer la pression totale et la masse d'eau liquide éventuellement présente.
- A 100°C , on comprime lentement le système pour atteindre un volume final de 0,5 litre. Calculer la nouvelle masse d'eau liquide ainsi que le travail reçu par le système lors de la compression. Pour l'eau, pression de vapeur saturante $P^* = 1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$ à 100°C .

P3) Evolution d'un état de surfusion vers un état d'équilibre

On fait cesser de manière adiabatique la surfusion d'une mole d'eau initialement liquide à -10°C .

Déterminer l'état final du système (deux hypothèses seulement sont à envisager) ainsi que la variation d'entropie lors de la transformation.

Données : $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6,02 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 0°C ; $C_{\text{liq}} = 75,2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

P4) Allotropie du soufre

S_α et S_β sont deux variétés de soufre solide (allotropie cristalline). Sous la pression de 1 bar, la température d'équilibre vaut $368,7 \text{ K}$. Cette température d'équilibre s'élève de $0,0394 \text{ K}$ quand la pression augmente de 1 bar. L'enthalpie standard dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ vaut $13,04 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.

Déterminer $v_\beta - v_\alpha$, la différence des volumes massiques des deux phases.

P5) Détente adiabatique réversible d'une vapeur

On effectue une détente isentropique d'une quantité de 1 g d'eau initialement sous forme de vapeur saturante à 30°C .

- Calculer la masse de liquide quand apparaît le premier cristal de glace.
- Calculer la masse de glace quand disparaît le liquide.

Données : $C_{\text{liq}} = 4,184 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$; $L_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = 335 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ et $L_{\text{vap}} = 2500 - 2,34\cdot t$ (avec L en $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ et t en $^\circ\text{C}$)
Au point triple de l'eau, $t = 0,1^\circ\text{C} \neq 0^\circ\text{C}$.

P6) Les états physiques du diiode

A la température ambiante, $I_{2(s)}$ est la forme thermodynamiquement stable de l'élément iode. On relève pour $I_{2(g)}$ les valeurs suivantes à 298 K :

$$\Delta_f H^\circ = 62,38 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \Delta_f G^\circ = \mu^\circ(g) - \mu^\circ(s) = 19,34 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{et} \quad s^\circ = 260 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Pour une réaction d'équation $A = B$,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = \Delta_f G^\circ(B) - \Delta_f G^\circ(A) = \mu^\circ(B) - \mu^\circ(A) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = s^\circ(B) - s^\circ(A).$$

Quelle est la valeur de l'enthalpie standard de sublimation du diiode ?

Quelle est la valeur de l'entropie standard du diiode solide ?

Quelle est la pression de vapeur de $I_{2(s)}$ à 298 K ?

La température de fusion du diiode, peu dépendante de la pression, vaut 387 K ; en utilisant des approximations à préciser, calculer les coordonnées (T, P) du point triple.

Dans quel domaine de pression n'observe-t-on plus le diiode liquide ?

P7) Allotropie du carbone

A 298 K, on donne pour le graphite et le diamant (deux variétés allotropiques du carbone) l'enthalpie standard de formation, l'entropie molaire standard et la masse volumique :

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$s^\circ / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g.cm}^{-3}$
Diamant (d)	1,88	2,43	3,51
Graphite (gr)	0	5,69	2,25

Pour une réaction d'équation $A = B$,

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = \Delta_f G^\circ(B) - \Delta_f G^\circ(A) = \mu^\circ(B) - \mu^\circ(A) \quad \text{et} \quad \Delta_r S^\circ = s^\circ(B) - s^\circ(A).$$

On suppose les deux solides non compressibles.

a) Déterminer la valeur de $\Delta_r G^\circ$ à 25°C pour la transformation $C(\text{gr}) = C(\text{d})$. Du diamant ou du graphite, quelle est la variété allotropique stable à 25°C sous une pression de 1 bar ?

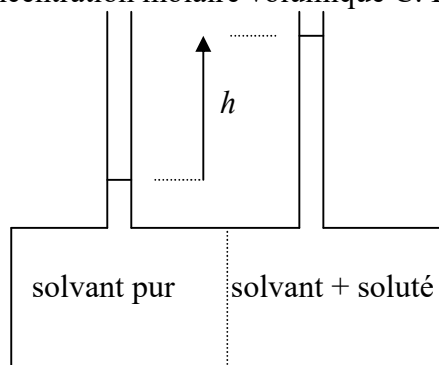
b) Rappeler l'influence de la pression sur le potentiel chimique d'un solide pur. En déduire l'expression du potentiel chimique d'un solide en fonction notamment de son potentiel chimique standard, de son volume molaire et de la pression.

c) A partir de quelle valeur théorique de la pression le diamant devient-il la variété stable à 25°C ?

d) Sous la pression de 1 bar, à partir de quelle température le diamant devient-il plus stable que le graphite ?

P8) Pression osmotique

La pression osmotique, notée π , est la différence de pression à l'équilibre de part et d'autre d'une membrane perméable uniquement à un solvant ; d'un côté de la membrane, le solvant est pur, de l'autre il contient un soluté à la concentration molaire volumique C. Le solvant considéré par la suite est l'eau.



π est déterminée à partir de la dénivellation h par la relation $\pi = \rho \cdot g \cdot h$ où ρ est la masse volumique de la solution, assimilée à la masse volumique du solvant pur.

a) Exprimer le potentiel chimique μ du solvant en fonction de μ° , P , P° , T , x_s et V_m . x_s est la fraction molaire du soluté dans la solution et V_m le volume molaire du solvant.

b) Quelle est la relation traduisant l'équilibre pour l'eau de part et d'autre de la membrane ? En déduire, en indiquant les approximations utilisées, la relation $\pi = C \cdot R \cdot T$ où T est la température du système.

c) A 27°C , on mesure pour une solution de caféine à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, une pression osmotique de $2,53 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar}$) ; en déduire la masse molaire de la caféine.

d) Pour une solution de chlorure de sodium ($58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) à $8,2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, la pression osmotique vaut $6,88 \text{ atm}$ à 27°C ; interpréter cette valeur.

e) Un procédé de désalinisation de l'eau de mer est appelé osmose inverse ; en quoi ce procédé consiste-t-il ?

P9) Abaissement cryométrique

On s'intéresse à la modification de la température de l'équilibre $\mathbf{A}(s) = \mathbf{A}(l)$ d'un solvant \mathbf{A} lorsque ce solvant \mathbf{A} liquide contient une faible quantité d'un soluté \mathbf{B} . Le composé \mathbf{B} est supposé non volatil et n'est présent dans le système que dissout dans \mathbf{A} liquide.

A la pression P° , la température de fusion de \mathbf{A} pur est T_A . Son enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ est supposée connue et indépendante de la température. On travaille à pression constante $P = P^\circ$.

Le potentiel chimique de \mathbf{A}_{liq} est $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de \mathbf{A}_{sol} est $\mu_s = \mu^0(s)$.

On a donc négligé l'influence de la pression sur les potentiels chimiques de ces constituants en phases condensées.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé \mathbf{A} entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre de fusion $\mathbf{A}(s) = \mathbf{A}(l)$ et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre de fusion et les potentiels chimiques standards.

On donne la loi de Van t'Hoff associée à un équilibre quelconque : $d \ln K^0 / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$. Cette relation est applicable à un équilibre de fusion avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ$.

b) Par intégration de la relation de Van t'Hoff, montrer que la différence entre la température de fusion de \mathbf{A} pur et la température d'équilibre en présence de soluté \mathbf{B} , $T_A - T$, est proportionnelle à la fraction molaire en \mathbf{B} dans la solution. C'est la loi de l'abaissement cryométrique.

c) Montrer que la relation précédente peut se transformer en $T_A - T = K \cdot m_B / (m_A \cdot M_B)$ où m_A et m_B sont les masses de \mathbf{A} et de \mathbf{B} en présence et M_B la masse molaire de \mathbf{B} . Préciser l'expression de K .

Si \mathbf{A} est l'eau, on a $K = 1860 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$.

d) On dissout 6 g d'une substance \mathbf{B} dans 250 g d'eau ; la température de solidification commençante de l'eau vaut alors $-0,405^\circ\text{C}$; en déduire la valeur de M_B , la masse molaire de \mathbf{B} .

P10) Abaissement cryométrique

On s'intéresse à la modification de la température de l'équilibre $\mathbf{A}(s) = \mathbf{A}(l)$ d'un solvant \mathbf{A} lorsque ce solvant \mathbf{A} liquide contient une faible quantité d'un soluté \mathbf{B} . Le composé \mathbf{B} est supposé non volatil et n'est présent dans le système que dissout dans \mathbf{A} liquide.

A la pression P° , la température de fusion de \mathbf{A} pur est T_A . Son enthalpie standard de fusion $\Delta_{\text{fus}}H^\circ$ est supposée connue et indépendante de la température. On travaille à pression constante $P = P^\circ$.

Le potentiel chimique de \mathbf{A}_{liq} est $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de \mathbf{A}_{sol} est $\mu_s = \mu^0(s)$.

On a donc négligé l'influence de la pression sur les potentiels chimiques de ces constituants en phases condensées.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé \mathbf{A} entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre de fusion $\mathbf{A}(s) = \mathbf{A}(l)$ et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre de fusion et les potentiels chimiques standards.

On donne la loi de Van t'Hoff associée à un équilibre quelconque : $d \ln K^0 / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$. Cette relation est applicable à un équilibre de fusion avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{fus}} H^\circ$.

b) Par intégration de la relation de Van t'Hoff, montrer que la différence entre la température de fusion de **A** pur et la température d'équilibre en présence de soluté **B**, $T_A - T$, est proportionnelle à la fraction molaire en **B** dans la solution. C'est la loi de l'abaissement cryométrique.

c) Montrer que la relation précédente peut se transformer en $T_A - T = K \cdot m_B / (m_A \cdot M_B)$ où m_A et m_B sont les masses de **A** et de **B** en présence et M_B la masse molaire de **B**. Préciser l'expression de K .

Si **A** est l'eau, on a $K = 1860 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}$.

Une solution d'un monoacide faible **B** à 2,28 g pour 100 g d'eau, commence à se solidifier à $-0,55^\circ\text{C}$.

d) En déduire une première valeur pour M_B .

On a déterminé dans **B** les pourcentages massiques suivants :

C	N	H	O
42,36	16,48	3,53	37,63

e) Déterminer la formule brute de **B** sachant qu'il comporte un groupe $-\text{COOH}$ puis calculer sa masse molaire réelle.

f) La différence entre les deux masses molaires provient de la réaction d'hydrolyse du composé **B** par l'eau. Déterminer la valeur du pK_a du couple acido-basique.

P11) Volumes molaires partiels

On désire obtenir 1 litre d'un mélange eau éthanol ; pour cela on mélange 700 mL d'eau et 300 mL d'éthanol. Que valent les fractions molaires dans ce mélange ?

Obtient-on le volume souhaité ? (s'aider des valeurs du tableau pour répondre)

Quels sont les volumes réellement nécessaires pour obtenir 1 litre de mélange à la même composition ?

	masse molaire/ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	masse volumique/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	volumes molaires partiels à cette composition/ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
eau	18,02	1,00	18,0
éthanol	46,07	0,789	53,6

P12) Grandeurs de mélange

Deux gaz occupent deux compartiments séparés, à la même pression P et à la même température T .

A_1 occupe alors le volume V_1 et A_2 le volume V_2 . On les mélange à température constante et à volume total constant (en ôtant la paroi qui les sépare). Le mélange des deux gaz est supposé idéal (M.I.G.P.).

Exprimer les grandeurs de mélange ($G_f - G_i$, $H_f - H_i$ et $S_f - S_i$) en fonction des quantités de matière des deux constituants (n_1 et n_2) et de la température.

P13) Coefficients d'activité (HP)

Pour une solution très diluée de Na (indice 2) dans Hg (indice 1), l'activité du sodium est liée à sa fraction molaire par la relation : $\log a_2 = \log x_2 + 15,5 \cdot x_2$.

Quel est l'état de référence choisi pour Na ?

En utilisant la relation de Gibbs-Duhem, exprimer $\log \gamma_1$ en fonction de x_2 ; calculer les valeurs de γ_1 et de γ_2 pour $x_2 = 0,04$.

P14) Coefficients d'activité (HP)

Soit un mélange binaire de deux constituants A_1 et A_2 ; on postule les relations suivantes pour leurs coefficients d'activité :

$\text{Ln} \gamma_1 = \alpha_1 x_2 + \beta_1 x_2^2$ et $\text{Ln} \gamma_2 = \alpha_2 x_1 + \beta_2 x_1^2$ où les γ_i sont les coefficients d'activité, les x_i les fractions molaires et les α_i et β_i des paramètres dépendant de l'équation d'état du système.

Quel est l'état de référence choisi pour chaque constituant ?

Montrer que les paramètres ne sont pas indépendants ; en déduire des expressions simples pour les $\ln \gamma_i$.

P15) Abaissement tonométrique

On s'intéresse à la modification de la pression d'ébullition pour un solvant **A** lorsque ce solvant **A** liquide contient une faible quantité d'un soluté **B**. Le composé **B** est supposé non volatil ce qui fait que la phase vapeur ne contient que le constituant A_{vap} .

Le potentiel chimique de A_{liq} est de la forme $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de A_{vap} est de la forme $\mu_v = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P_A/P^0)$.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé **A** entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre d'ébullition ($A_{\text{liq}} = A_{\text{vap}}$) et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre d'ébullition et les potentiels chimiques standards.

b) Déterminer la relation liant P_A^* , P_A et x_B^l (P_A^* : pression de vapeur saturante de **A** pur à la température T ; P_A : pression de A_{vap} à l'équilibre à cette même température si A_{liq} contient un soluté **B** ; x_B^l : fraction molaire du soluté **B** dans la phase liquide). Exprimer $P_A^* - P_A$ en fonction de x_B^l et de P_A^* . Cette dernière relation constitue la formulation mathématique de la loi de la tonométrie.

c) Quelle conséquence peut-on prévoir pour la température d'ébullition de la solution ?

On dissout dans l'éthoxyéthane, composé **A**, un composé **B** de formule brute $(C_{11}H_{18}O)_n$.

d) Déterminer n , sachant qu'à 20°C, la dissolution de 10 g de **B** dans 100 g d'éthoxyéthane conduit à une pression d'équilibre de 420 mm de mercure alors que P_A^* vaut 440 mm de mercure à cette température.

On donne $M_A = 74 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On voit ici une application désuète de la loi de la tonométrie à la détermination des masses molaires.

P16) Coefficients d'activité dans une solution solide (HP)

On étudie les solutions solides NiO-MgO à 1300°C. Elles peuvent s'écrire $Ni_x Mg_{1-x} O$.

On considère pour cela l'équilibre : NiO (en solution) = Ni (solide) + $\frac{1}{2} O_2$.

On écrit le potentiel chimique de NiO sous la forme : $\mu = \mu^0 + RT \cdot \ln a$, l'état de référence choisi étant le corps pur NiO. Soit P la pression de O_2 en équilibre avec la solution solide pour une valeur quelconque de x et P_0 , la pression de O_2 en équilibre avec NiO solide pur ($x = 1$), établir la relation liant a , P et P_0 .

Déduire du tableau (donnant $-\log P/P^0$ en fonction de x) que l'on peut considérer la solution comme parfaite pour NiO.

x	1	0,85	0,65	0,45	0,25
$-\log P/P^0$	6,685	6,825	7,058	7,366	7,857

P17) L'antigel

On cherche la condition permettant à l'eau de ne pas geler dans le circuit de refroidissement d'un radiateur automobile. Pour ce faire, on ajoute de l'antigel à l'eau.

L'eau et l'antigel (éthane-1,2-diol) constituent un liquide supposé idéal et sont totalement immiscibles à l'état solide. Dans ces conditions, le potentiel chimique de l'eau liquide est de la forme

$\mu(l) = \mu^0(l) + RT \ln x_e^l$ où x_e^l est la fraction molaire en eau dans la phase liquide.

L'enthalpie libre standard de fusion de l'eau, $\Delta_{\text{fus}}G^0$, est la différence des potentiels chimiques standards de l'eau liquide et de l'eau solide. On donne $\Delta_{\text{fus}}G^0 = \mu^0(l) - \mu^0(s) = 505,6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ à -25°C.

a) Calculer la valeur de la fraction molaire en eau dans la phase liquide, $x_e^l = b$, pour que l'équilibre de fusion de l'eau soit établi à la température de -25°C ?

b) Faut-il que la fraction molaire en eau dans la phase liquide soit supérieure ou inférieure à cette valeur b pour que l'eau présente dans le système soit entièrement liquide à -25°C ?

c) Le circuit de refroidissement à protéger a un volume de 6,5 L.

La solution commerciale d'antigel utilisée contient 97 % en masse d'antigel et 3 % d'eau; la densité de l'antigel pur vaut 1,1.

Quel volume de solution commerciale d'antigel faut-il pour obtenir le mélange souhaité ?

P18) Détermination de coefficients d'activité (HP)

On étudie les mélanges de dibrome (1) et de tétrachlorométhane (2) à une température T constante.

On donne pour cela les valeurs de x_l (fraction molaire en Br_2 dans la phase liquide) et de p_l (pression partielle de dibrome en mm Hg) quand les équilibres physiques sont établis :

x_l	0,003	0,0065	0,013	0,025
p_l	1,1	2,35	5,35	10,25

La pression de vapeur saturante du dibrome vaut $P_1^* = 213$ mm Hg à cette température.

Pour le mélange de composition $x_l = 0,013$, déterminer les valeurs de l'activité et du coefficient d'activité du dibrome

a) dans la convention mélange (référence corps pur)

b) dans la convention solution (référence soluté infiniment dilué).

P19) Loi de la tonométrie

On s'intéresse à la modification de la pression d'ébullition pour un solvant **A** lorsque ce solvant **A** liquide contient une faible quantité d'un soluté **B**. Le composé **B** est supposé non volatil ce qui fait que la phase vapeur ne contient que le constituant A_{vap} .

Le potentiel chimique de A_{liq} est de la forme $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de A_{vap} est de la forme $\mu_v = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P_A/P^0)$.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé **A** entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre d'ébullition ($\text{A}_{\text{liq}} = \text{A}_{\text{vap}}$) et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre d'ébullition et les potentiels chimiques standards.

b) Déterminer la relation liant P_A^* , P_A et x_B^l (P_A^* : pression de vapeur saturante de **A** pur à la température T ; P_A : pression de A_{vap} à l'équilibre à cette même température si A_{liq} contient un soluté **B**; x_B^l : fraction molaire du soluté dans la phase liquide). Exprimer $P_A^* - P_A$ en fonction de x_B^l et de P_A^* . Cette dernière relation constitue la formulation mathématique de la loi de la tonométrie.

c) Le composé **A** est le benzène de masse molaire $78 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

A $T = 80^{\circ}\text{C}$, la pression de vapeur saturante du benzène vaut 760 mm de mercure.

On dissout 4,7 g d'un composé **B** solide dans 200 g de benzène à 80°C . La pression d'équilibre au dessus du benzène vaut alors $P_A = 720$ mm de mercure. Déterminer la fraction molaire en **B** dans le mélange liquide et la masse molaire du composé **B**.

On voit ici une application désuète de la loi de la tonométrie à la détermination des masses molaires.

P20) Grandeurs de mélange (Polytechnique) (HP)

On s'intéresse aux grandeurs de mélange de n_1 moles de liquide A_1 et n_2 moles de liquide A_2 à T et P constantes. Une grandeur de mélange est définie par $\Delta Z_m = Z_{(\text{du mélange})} - Z_{(\text{des constituants séparés})}$.

1) Expliquer pourquoi on peut négliger l'influence de la pression sur les potentiels chimiques des constituants.

2) Exprimer ΔG_m en fonction des activités et des quantités de matière. Comment s'exprime ΔG_m (noté alors ΔG_{id}) dans le cas d'un mélange idéal ?

- 3) On appelle enthalpie libre d'excès la grandeur $\Delta G_e = \Delta G_m - \Delta G_{id}$; donner l'expression de ΔG_e , de ΔS_e et de ΔH_e . (Penser aux relations de dérivation liant G, H et S).
- 4) Une solution est dite régulière si $\Delta S_e = 0$ pour toute composition du mélange. Montrer que pour une telle solution on a $RT \ln \gamma_i = K_i(x_1, x_2)$ pour $i = 1$ ou $i = 2$.
- 5) Un cas simple de solution régulière est celui où $K_1 = W \cdot x_2^2$ et $K_2 = W \cdot x_1^2$; exprimer ΔH_e en fonction de W , n_1 et n_2 ; quelle est la dimension de W ? Quel est son sens physique ? (XP'89).

P21) Solidification de l'eau salée

On donne l'allure des variations de $\mu^\circ[\text{H}_2\text{O}(s)]$ et $\mu^\circ[\text{H}_2\text{O}(l)]$ en fonction de la température.

a) Attribuer les courbes à $\text{H}_2\text{O}(l)$ et $\text{H}_2\text{O}(s)$.

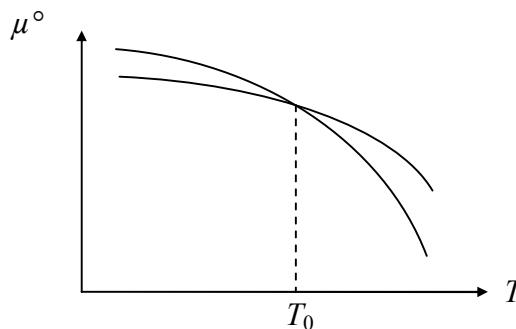
b) Rappeler les expressions de $\frac{d\mu^\circ}{dT}$ et de $\frac{dS^\circ}{dT}$.

Commenter les pentes et les variations des pentes de ces deux courbes.

c) Que peut-on dire de la valeur de T_0 ?

d) Un système à l'équilibre contient $\text{H}_2\text{O}(s)$ et $\text{H}_2\text{O}(l)$ à la pression $p^\circ = 1$ bar ; on dissout $\text{NaCl}(s)$ dans $\text{H}_2\text{O}(l)$; que se passe-t-il (on supposera que le mélange $\text{NaCl}-\text{H}_2\text{O}$ est un mélange idéal et que la température ne varie pas) ? Quelle est l'application d'un tel système ?

e) Dans l'hypothèse où la température peut maintenant varier, comment déterminer la nouvelle température d'équilibre ? Quelle est l'application d'un tel système ?



P22) Deux questions posées aux ENS

a) Pourquoi sale-t-on l'eau des pâtes ? *aide* : le chlorure de sodium étant peu volatil, déterminer comment se situe la température d'ébullition à pression atmosphérique par rapport à 100°C .

b) On pose dans un cristallisateur une paroi semi-perméable ne laissant passer que l'eau. Dans le premier compartiment, on met de l'eau pure et dans le second, de l'eau et un polymère B. Comment évolue le système ?

P23) Loi de l'ébulliométrie

On s'intéresse à la modification de la température d'ébullition pour un solvant **A** lorsque ce solvant **A** liquide contient une faible quantité d'un soluté **B**. Le composé **B** est supposé non volatil ce qui fait que la phase vapeur ne contient que le constituant \mathbf{A}_{vap} .

A la pression P° , la température d'ébullition de **A** pur est T_A . Son enthalpie standard d'ébullition $\Delta_{\text{eb}}H^\circ$ est supposée connue et indépendante de la température. L'enthalpie standard d'ébullition d'un composé est assimilable à sa chaleur latente molaire d'ébullition (ou de vaporisation).

On travaille à pression constante $P = P^\circ$.

Le potentiel chimique de \mathbf{A}_{liq} est de la forme $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de \mathbf{A}_{vap} est de la forme $\mu_v = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P/P^\circ) = \mu^0(v)$.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé **A** entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre d'ébullition et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre d'ébullition et les potentiels chimiques standards.

On donne la loi de Van t'Hoff associée à un équilibre quelconque : $d \ln K^0 / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$. Cette relation est applicable à un équilibre de vaporisation avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{eb}}H^\circ = L_{\text{vap}}$, la chaleur latente de vaporisation.

b) En utilisant la loi de Van t'Hoff, montrer que la température d'ébullition de la solution peut se mettre sous la forme $T = T_A + \alpha \cdot x_B^l$ où α est une constante dépendant du solvant et x_B^l la fraction molaire du composé **B** dans la solution.

c) Pourquoi sale-t-on l'eau des pâtes ?

P24) L'eau de mer (oral Ulm avec énoncé plus complet)

On considère que l'eau de mer ne contient que du chlorure de sodium, à une concentration massique de 35 g.L⁻¹. M(NaCl) = 58,5 g.mol⁻¹. La masse volumique de l'eau de mer sera supposée égale à 1000 kg.m⁻³. Volume molaire de l'eau liquide : V_l = 1,80.10⁻⁵ m³.mol⁻¹. Volume molaire de l'eau solide : V_s = 1,96.10⁻⁵ m³.mol⁻¹.

a) Calculer la fraction molaire en eau, notée x, dans l'eau de mer.

Le potentiel chimique de l'eau liquide a pour expression : $\mu_l = \mu_l^\circ + V_l \cdot (P - P^0) + RT \cdot \ln x$

Le potentiel chimique de l'eau solide a pour expression : $\mu_s = \mu_s^\circ + V_s \cdot (P - P^0)$

Le potentiel chimique de l'eau gazeuse a pour expression : $\mu_g = \mu_g^\circ + RT \cdot \ln(P/P^0)$.

A la pression atmosphérique, P_{atm} = 1,013 bar, la température d'équilibre entre la glace et l'eau liquide pure vaut T₀ = 273,15 K et la température d'équilibre entre l'eau liquide pure et la vapeur d'eau vaut T₁ = 373,15 K.

b) A T₁ = 373,15 K, à quelle pression, notée P_{eb}, l'eau de mer commence-t-elle à bouillir ?

c) A T₀ = 273,15 K, montrer, en recherchant la valeur de la pression à l'équilibre, notée P_{fus}, que l'eau de mer ne peut pas se solidifier en glace pure.

P25) Potentiel chimique du gaz de Van der Waals (d'après oral ENS)

1) Exprimer le potentiel chimique d'un gaz parfait. Comment parvient-on à cette relation ?

2) Exprimer le potentiel chimique d'un gaz réel. Que représente le coefficient de fugacité ?

L'équation de Van der Waals s'écrit, pour une mole de gaz : $\left(P + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$

3.a) Interpréter l'équation d'état de Van der Waals (équation non fournie dans l'énoncé initial).

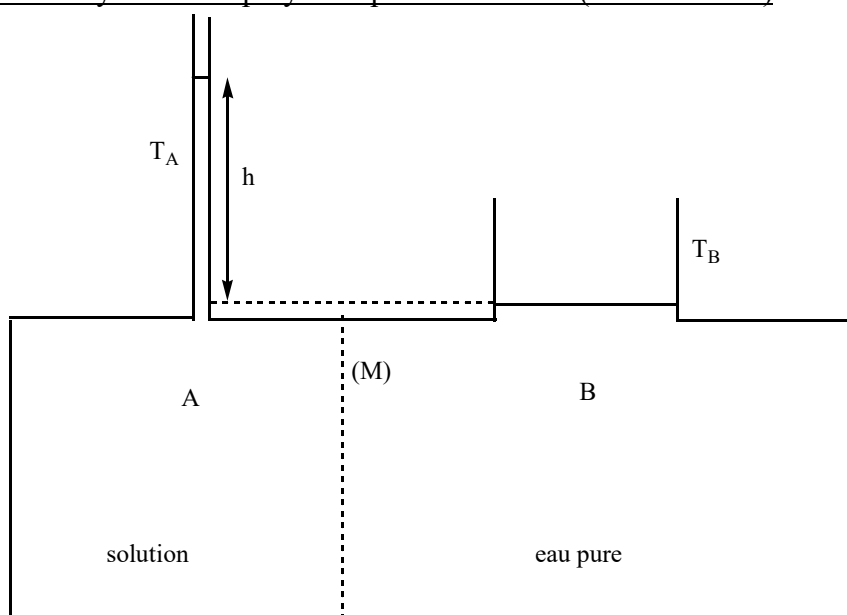
3.b) Déterminer l'expression du potentiel chimique d'un gaz de Van der Waals dans le cas où a = 0. En déduire l'expression de son coefficient de fugacité.

3.c) Mêmes questions si on suppose b = 0 et aP << R²T².

P26) Détermination de la masse molaire moyenne d'un polymère par osmométrie (Oral Centrale)

Un osmomètre, maintenu à la température T est formé de deux compartiments A et B, contenant de l'eau pure, séparés par une membrane (M) perméable aux seules molécules d'eau. Les niveaux sont les mêmes dans les tubes T_A et T_B qui surmontent ces compartiments. Le tube T_A est très long et très fin.

On ajoute un soluté dans le compartiment A. À l'équilibre, on observe une différence de niveau h entre les deux surfaces libres des compartiments.



1. Que dire du potentiel chimique du solvant à l'équilibre dans les deux compartiments ?

2. En déduire une relation entre la surpression $\Pi = P_A - P_B$, V_m (volume molaire de l'eau), T et la fraction molaire du solvant dans le compartiment A.

3. Dans l'hypothèse des solutions infiniment diluées, retrouver la relation : $\Pi.V_m = R.T.x_2$ où x_2 est la fraction molaire du soluté dans le compartiment A.

Exprimer la relation liant Π , R , T , w_2 (concentration massique du soluté) et M_2 masse molaire du soluté.

4. À 20 °C, on a obtenu les résultats suivants pour un polymère donné :

w_2 (mg.cm ⁻³)	3,221	4,618	5,112	6,722
h (cm)	5,746	8,238	9,119	11,990

Tracer la courbe Π/w_2 en fonction de w_2 . Commenter son allure et déterminer la valeur de M_2 .

Données : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ masse volumique de l'eau (à 20 °C) : $\rho = 998,3 \text{ kg.m}^{-3}$.

P27) Equilibres physiques de l'eau pure (Oral centrale détaillé)

a) Définir la pression de vapeur saturante d'un corps pur.

b) On considère $P_{\text{atm}} = P^0$. Que valent les températures de fusion et de vaporisation de l'eau à cette pression ?

c) Retrouver la relation de Clapeyron pour l'équilibre eau(l) = eau(g). En déduire, à l'aide d'approximations à préciser, la relation $(dP/dT)_{\text{vap}} = (P \times L_{\text{vap}})/RT^2$. Intégrer cette relation et déterminer la chaleur latente de vaporisation de l'eau, L_{vap} (ou enthalpie standard de vaporisation) sachant que l'on a $P^*(20^\circ\text{C}) = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ bar}$ pour l'eau liquide.

d) En procédant de manière similaire, déterminer la valeur de la pression de vapeur saturante de l'eau solide à $\theta = -73 \text{ }^\circ\text{C}$.

Données :

$\Delta_{\text{fus}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = L_{\text{fus}} = 6,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Coordonnées du point triple de l'eau : ($T \# 273 \text{ K}$; $P = 0,006 \text{ bar}$).

P28) fusion de la glace (Oral X très partiel)

Dans un calorimètre, on place 18 g de glace à 271,15 K et 54 g d'eau liquide à 301,15 K. Quelle est la température finale sachant que toute la glace a fondu ?

$C_{p(\text{glace})} = 2,1 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $C_{p(\text{eau})} = 4,2 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ $\Delta_{\text{fus}}H^\circ = 6006 \text{ J.mol}^{-1}$.

P29) Etude thermodynamique de la surfusion

La surfusion est l'état métastable obtenu lorsqu'un composé reste liquide en dessous de sa température de fusion. On se propose de modéliser le phénomène de surfusion par une approche liée à la notion de tension superficielle.

a) En utilisant les deux premiers principes de la thermodynamique, exprimer dU et dS .

b) Pour un système en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur ($P = P_e$ et $T = T_e$), rappeler la définition de la fonction enthalpie libre G . Pourquoi dit-on que G est un potentiel thermodynamique à pression et température constantes ?

On étudie un système constitué d'un corps pur A susceptible d'être présent sous forme solide ou (et) sous forme liquide. La température et la pression sont désormais supposées constantes avec $P = P_e$ et $T = T_e$.

c) Exprimer G en fonction des quantités de matière et des potentiels chimiques de A(s) et de A(l), notés μ^s et μ^l .

On doit en réalité tenir compte d'un terme supplémentaire prenant en compte les interactions de surface entre la phase liquide et la phase solide. On a donc $G = n^s \cdot \mu^s + n^l \cdot \mu^l + \gamma \cdot S$ où S est la surface de contact entre la phase liquide et la phase solide. Le paramètre γ est positif et est appelée tension superficielle. L'existence d'une contribution $\gamma \cdot S$ à l'enthalpie libre est liée au fait que les molécules à l'interface sont moins stabilisées par les interactions intermoléculaires que les molécules à l'intérieur de chaque phase.

On suppose que, dans le système initialement liquide et contenant n mol de corps pur, apparaît un microcristal sphérique de solide. Le rayon de ce cristal est r . On désigne par M la masse molaire de A et par ρ la masse volumique de A solide.

d) Exprimer l'enthalpie libre de ce système en fonction de μ^s , μ^l , n , γ , r , M et ρ .

On suppose désormais $T < T_{\text{fus}}$.

- e) Que dire des potentiels chimiques μ^s et μ^l dans ces conditions ?
- f) Montrer alors que G admet un minimum pour $r = 0$ et un maximum pour une valeur r_c de r dont on donnera l'expression en fonction des autres grandeurs. Tracer l'allure de G en fonction de r .
On cherche ensuite à prévoir l'évolution du système en fonction du rayon initial r_i du microcristal.
- g) Comment le système évolue-t-il spontanément dans le cas où $r_i < r_c$? En déduire l'existence du phénomène de surfusion.
- h) Comment le système évolue-t-il spontanément dans le cas où $r_i > r_c$?
- i) Comparer l'entropie molaire de $A(s)$ et de $A(l)$. En déduire l'évolution de la différence $(\mu^l - \mu^s)$ quand T diminue (avec toujours $T < T_{\text{fus}}$). Comment évolue r_c avec la température ?
- j) En déduire que le phénomène de surfusion est de plus en plus difficile à se produire si T diminue.

P30) Les sirops de glucose (Oral X)

On s'intéresse à la modification de la température d'ébullition pour un solvant **A** lorsque ce solvant **A** liquide contient une faible quantité d'un soluté **B**. Le composé **B** est supposé non volatil ce qui fait que la phase vapeur ne contient que le constituant A_{vap} .

A la pression P° , la température d'ébullition de **A** pur est T_A . Son enthalpie standard d'ébullition $\Delta_{\text{eb}}H^\circ$ est supposée connue et indépendante de la température. L'enthalpie standard d'ébullition d'un composé est assimilable à sa chaleur latente molaire d'ébullition (ou de vaporisation).

On travaille à pression constante $P = P^\circ$.

Le potentiel chimique de A_{liq} est de la forme $\mu_l = \mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l$ et le potentiel chimique de A_{vap} est de la forme $\mu_v = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P/P^\circ) = \mu^0(v)$.

a) Ecrire la condition d'équilibre du composé **A** entre les deux phases. En déduire la loi de Guldberg et Waage associée à l'équilibre d'ébullition et déterminer la relation entre la constante de l'équilibre d'ébullition et les potentiels chimiques standards.

On donne la loi de Van t'Hoff associée à un équilibre quelconque : $d \ln K^0 / dT = \Delta_r H^\circ / RT^2$. Cette relation est applicable à l'équilibre de vaporisation de **A** avec $\Delta_r H^\circ = \Delta_{\text{vap}} H^\circ = \Delta_{\text{eb}} H^\circ = L_{\text{vap}}$, la chaleur latente de vaporisation de **A**.

b) En utilisant la loi de Van t'Hoff, démontrer la relation $\ln(1 - x_B^l) = (\Delta_{\text{vap}} H^\circ / R) \times (1/T - 1/T_A)$.

Le soluté **B** est le glucose et le solvant **A** est l'eau. On dissout 150 g de glucose dans 1000 g d'eau. Le mélange obtenu (sirop) est considéré idéal pour l'eau (l'activité de l'eau dans le sirop est donc sa fraction molaire). Le mélange est maintenu à pression atmosphérique ($P_{\text{atm}} \neq P^\circ$) et le glucose est effectivement non volatil.

c) A quelle température le mélange entre-t-il en ébullition ?

Données : Pour l'eau, $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 44,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $T_{\text{vap}} = 373,15 \text{ K}$ pour $P = 1,013 \text{ bar}$.

Masses molaires : $18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour l'eau et $180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour le glucose. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

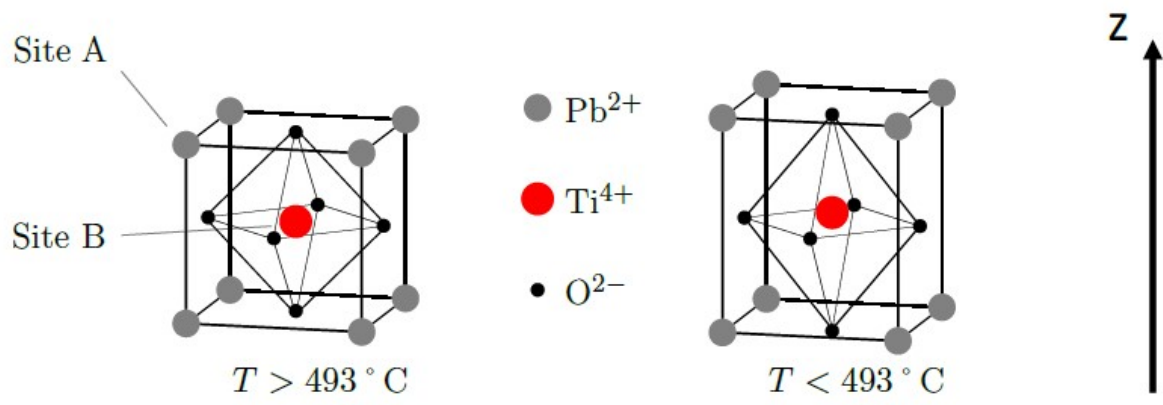
P31) Piézoélectricité (Oral X)

1) On considère le cristal ionique dont une maille est représentée ci-dessous. Donner la formule du composé. Justifier l'existence de l'ion Ti^{4+} à partir du numéro atomique du titane, $Z = 22$.

2) Préciser la coordinence des ions Pb^{2+} dans cette structure.

3) Lorsque la température devient inférieure à la température de Curie, $T_C = 493^\circ\text{C}$, on observe une déformation du cristal selon l'axe z comme indiqué sur le schéma de droite. On passe d'une maille cubique à une maille quadratique et l'ion Ti^{4+} se retrouve au dessus du plan des quatre ions oxyde. Justifier l'apparition d'un moment dipolaire μ .

4) Question ouverte : On admet qu'il se produit la même chose lorsqu'une pression P est appliquée sur le cristal. Relier μ et P en s'aidant d'une fonction thermodynamique.



P32)