

P1) a) L'enthalpie se conserve dans ces transformations (adiabatiques et isobares).

b) Le système commence à se solidifier ce qui provoque une augmentation de température. Si la température initiale est éloignée de la température de fusion, la fusion, même totale, ne permettra pas d'atteindre la température de fusion. Dans l'état final, on n'aura que du solide avec  $T < T_{\text{fus}}$ . Si la température initiale est proche de  $T_{\text{fus}}$ , la fusion partielle permettra d'atteindre  $T_{\text{fus}}$  et on aura alors présence des deux phases à l'équilibre.

H étant une fonction d'état, on peut passer par des états fictifs. On effectue le changement d'état à la température pour laquelle l'enthalpie de fusion est donnée.

c1)  $T_i$  est proche de  $T_{\text{fusion}}$ , l'état final est probablement biphasique à  $44^\circ\text{C}$ .

On décompose la transformation de la manière suivante :

30 g de liquide à  $42^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  30 g de liquide à  $44^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  masse m de liquide et (30-m) de solide à  $44^\circ\text{C}$

On trouve  $m = 27,60$  g de liquide, valeur acceptable ( $< 30$ ) validant l'hypothèse.

c2) Hypothèse : le système ne parvient pas à atteindre  $44^\circ\text{C}$  et l'état final ne contient que du solide.

On décompose la transformation de la manière suivante :

Liquide à  $12,5^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  liquide à  $44^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  solide à  $44^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  solide à  $T < 44^\circ\text{C}$

On trouve  $T = 37,13^\circ\text{C}$ , effectivement inférieure à  $44^\circ\text{C}$ .

P2)  $P^* = 1,013$  bar pour l'eau à  $100^\circ\text{C}$  ;  $n = 0,0556$  moles d'eau a) Soit  $n^v$  la quantité d'eau vapeur,  $n^v = 0,0327$  mole, d'où  $m^l = 0,41$  g.  $n_{\text{air}} = 0,0345$  mole,  $P_{\text{air}} = 1,069$  bar et  $P = 2,082$  bar. b)  $n^v = 0,0327/2$  mole,  $m^l = 0,71$  g ;  $W_{\text{eau}} = -P^* \cdot \Delta V = 50,65$  J ;  $W_{\text{air}} = n_{\text{air}} \cdot R T \ln 2 = 74,2$  J ;  $W = 124,8$  J.

P3) L'état final est soit constitué de liquide et de glace à  $0^\circ\text{C}$  (c'est ce qu'on constatera dans ce cas), soit n'est constitué que de glace à T inférieure à  $0^\circ\text{C}$ . L'enthalpie se conserve si on suppose la pression constante.

1 mole de liquide à  $-10^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  1 mole de liquide à  $0^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  (1-x) moles de liquide et x moles de solide à  $0^\circ\text{C}$ . On calcule  $x = 0,125$  mole ; On calcule la variation d'entropie par le même chemin fictif, on trouve  $S_f - S_i = 0,050$  J.K<sup>-1</sup> (transformation irréversible d'un système thermiquement isolé).

P4) On utilise la relation de Clapeyron ;  $v_\beta - v_\alpha = L \cdot \Delta T / T \cdot \Delta P = 1,39 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

P5)

a) La glace apparaît à  $0,1^\circ\text{C}$  ; on imagine un chemin le long duquel on exprime la variation d'entropie : 1 g de vapeur à  $30^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  1 g de liquide à  $30^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  1 g de liquide à  $0,1^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  masse (1-m) de vapeur et m de liquide à  $0,1^\circ\text{C}$ . On trouve  $m = 0,077$  g.

b) 1 g de vapeur à  $30^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  1 g de liquide à  $30^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  1 g de liquide à  $0,1^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  masse (1-m) de vapeur et m de solide à  $0,1^\circ\text{C}$ .  $m = 0,068$  g.

P6)

Les grandeurs de formation de  $\text{I}_2(\text{g})$  sont aussi les grandeurs de sublimation car  $\text{I}_2(\text{s})$  est la forme physique stable. On a  $\Delta_f G^\circ = \Delta_f H^\circ - T \times \Delta_f S^\circ \rightarrow \Delta_{\text{sub}} S^\circ(\text{I}_2) = \Delta_f S^\circ(\text{I}_2(\text{g})) = 144,4$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> d'où  $s^\circ(\text{I}_2(\text{s})) = 115,6$  J.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. Par définition,  $\Delta_{\text{sub}} G^\circ = \mu^\circ(\text{g}) - \mu^\circ(\text{s})$ . L'égalité des potentiels chimiques du solide et du gaz à l'équilibre de sublimation conduit à  $P^* = 4,1 \cdot 10^{-4}$  bar à 298 K. Ecrire l'égalité des potentiels chimiques équivaut à écrire une loi d'action de masse pour l'équilibre de sublimation.  $T_{\text{triple}} = 387$  K car la courbe de fusion dans le diagramme d'état est quasi verticale (la température de fusion dépend peu de la pression). On applique la LAM (ou l'égalité des potentiels chimiques) à l'équilibre de sublimation, on trouve  $P^* = 0,133$  bar à 387 K. Le liquide stable n'est pas observable si  $P < 0,133$  bar. On observe facilement la sublimation du diiode contenu dans un flacon.

P7)

a) Pour la réaction  $\text{C}(\text{graph}) = \text{C}(\text{diam})$ ,  $\Delta_r G^\circ = 2850$  J.mol<sup>-1</sup> est positif. Or  $\Delta_r G^\circ = \mu^\circ(\text{d}) - \mu^\circ(\text{gr})$ .

Le potentiel chimique du diamant pur sous  $P = P^\circ$  est donc supérieur à celui du graphite pur. Le graphite est donc la variété stable sous la pression standard.

- b) Pour chaque variété allotropique  $\mu(T,P) = \mu(T,P^\circ) + v \cdot (P - P^\circ)$  où  $v$  est le volume molaire.  
 c) Les volumes molaires ( $M/\rho$ ) valent respectivement  $5,33 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $3,42 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  pour le graphite et le diamant. Le diamant devient la variété stable lorsque son potentiel chimique devient inférieur à celui du graphite. On obtient  $P > 14900$  bars.

Commentaire : Le graphite est plus stable à pression de 1 bar, mais le graphite est moins dense que le diamant, son volume molaire est donc supérieur à celui du diamant ce qui fait que le potentiel chimique du graphite augmente plus vite avec la pression que celui du diamant : pour une pression suffisante, il devient supérieur à celui du diamant.

- d) L'égalité des potentiels chimiques standards est obtenue pour  $T = T_i$  telle que  $\Delta_r G^\circ = 0$ . On trouve  $T_i = 577 \text{ K}$ . Pour  $T < T_i$ ,  $\mu^\circ(\text{gr}) < \mu^\circ(\text{d})$  et le graphite est la variété stable sous la pression standard. Pour  $T > T_i$ , c'est l'inverse. L'entropie molaire standard du graphite est supérieure à celle du diamant de sorte que le potentiel chimique standard du graphite augmente plus vite avec la température que celui du diamant.

P8)

a)  $\mu = \mu^\circ + V_m(P - P^\circ) + RT \ln(1 - x_s)$ .

b) On a égalité des potentiels chimiques pour l'eau :  $\mu(T,P)_{\text{pur}} = \mu(T,P')_{\text{pur}} + RT \ln(x_{\text{eau}})$  avec  $\ln(x_{\text{eau}}) = \ln(1 - n_{\text{soluté}}/n_{\text{eau}})$ .

De plus  $\mu(T,P)_{\text{pur}} - \mu(T,P')_{\text{pur}} = V_m \cdot (P - P')$  où  $V_m$  est le volume molaire de l'eau pure.

On obtient  $\pi = P' - P = CRT$  où  $C$  est la concentration molaire volumique du soluté.

c) Pour la caféine, on calcule  $C = 102,4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3} = 0,1024 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  d'où  $M = 195 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

d) Pour NaCl,  $C_{\text{apparent}} = 0,28 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  alors que  $C_{\text{théorique}} = 0,14 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  pour l'espèce NaCl : NaCl est un électrolyte fort et la concentration en ions est le double de la concentration théorique en NaCl.

e) Pour l'osmose inverse, on exerce une forte pression sur l'eau salée de sorte que le potentiel chimique de l'eau contenant le sel est plus élevé que le potentiel chimique de l'eau pure. L'eau de la solution salée traverse la membrane. On récupère donc de l'eau douce tandis que l'eau salée devient de plus en plus salée. (En fait, on travaille en continu).

P9)

a) L'équilibre correspond à l'égalité des potentiels chimiques de **A** solide et de **A** dans la phase liquide.

Pour  $\text{A}(s) = \text{A}(l)$ , on a  $K^\circ = x_A^l$  à l'équilibre et  $RT \ln K^\circ = \mu^0(s) - \mu^0(l) = -\Delta_{\text{fus}} G^\circ$ .

b) On intègre la loi de Van t'Hoff pour l'équilibre précédent entre un état quelconque  $(T; x_A^l)$  et l'état particulier du corps pur en équilibre  $(T_A; x_A^l = 1)$ .

On obtient la relation  $\ln x_A^l = (-\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ / R) \times (1/T - 1/T_A)$ . La fraction molaire en **B** étant supposée très faible,  $T$  est proche de  $T_A$  et on obtient  $T_A - T = (RT_A^2 \cdot x_B^l) / \Delta_{\text{fus}} H_A^\circ$ .

c) On a  $x_B^l = n_B / n_A$  avec  $n = m/M$  pour chaque constituant. On obtient bien la relation demandée avec  $K = M_A \cdot RT_A^2 / \Delta_{\text{fus}} H_A^\circ$ .

d)  $M_B = 110 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La température de solidification commençante est la température initiale d'équilibre. Si  $T$  diminue, la solidification se poursuit et la composition de la phase liquide varie simultanément.

P10)

a) L'équilibre correspond à l'égalité des potentiels chimiques de **A** solide et de **A** dans la phase liquide.

Pour  $\text{A}(s) = \text{A}(l)$ , on a  $K^\circ = x_A^l$  à l'équilibre et  $RT \ln K^\circ = \mu^0(s) - \mu^0(l) = -\Delta_{\text{fus}} G^\circ$ .

b) On intègre la loi de Van t'Hoff pour l'équilibre précédent entre un état quelconque  $(T; x_A^l)$  et l'état particulier du corps pur en équilibre  $(T_A; x_A^l = 1)$ .

On obtient la relation  $\ln x_A^l = (-\Delta_{\text{fus}} H_A^\circ / R) \times (1/T - 1/T_A)$ . La fraction molaire en **B** étant supposée très faible,  $T$  est proche de  $T_A$  et on obtient  $T_A - T = (RT_A^2 \cdot x_B^l) / \Delta_{\text{fus}} H_A^\circ$ .

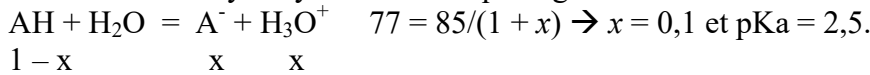
c) On a  $x_B^l = n_B / n_A$  avec  $n = m/M$  pour chaque constituant. On obtient bien la relation demandée avec  $K = M_A \cdot RT_A^2 / \Delta_{\text{fus}} H_A^\circ$ .

d) A partir de l'abaissement de température, on trouve  $M_B = 77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

e) Pour 100 g de **B** :  $\text{C}_{2,7}\text{H}_{2,7}\text{O}_{1,8}\text{N}_{0,9}$  soit  $\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{N}$  de masse molaire  $85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

f) La masse molaire réelle est supérieure à la masse molaire apparente (déterminée par l'abaissement de température) car l'équilibre acido-basique a réparti la masse de **B** sur un plus grand nombre d'espèces.

Formulé plus simplement, la fraction molaire réelle en soluté est supérieure à la valeur attendue à cause de la réaction d'hydrolyse de l'acide qui augmente la fraction molaire totale en soluté.



P11) 38,846 moles d'eau et 5,1129 mole d'éthanol,  $x_{\text{eau}} = 0,8837$ .  $V = 38,846.18,0 + 5,1129.53,6 = 973,28$  mL ; il faut  $(1000/973,28).700$  mL d'eau soit 719,2 mL et  $(1000/973,28).300 = 308,2$  mL d'éthanol pour obtenir 1 litre du mélange souhaité.

P12)  $G_f - G_i = \sum n_i RT \ln(n_i/(n_1 + n_2))$  ; par dérivation par rapport à T à P et composition constante, on obtient  $S_f - S_i = - \sum n_i R \ln(n_i/(n_1 + n_2))$  ;  $H_f - H_i = 0$ .

P13) a)  $\log \gamma_2 = 0$  pour  $x_2 = 0$  car on a  $a_2 = x_2$  pour  $x_2$  faible  $\rightarrow$  convention solution pour (2). On a donc la convention mélange pour  $A_1$  :  $\gamma_1$  tend vers 1 quand  $x_1$  tend vers 1.

b)  $\text{Ln} a_2 = \text{Ln} x_2 + 35,65.x_2$  ; La relation de Gibbs-Duhem s'écrit  $x_1 d \text{Ln}(\gamma_1 x_1) + x_2 d \text{Ln} a_2 = 0$

On développe cette expression sachant que  $x_1 = 1-x_2$ ,  $dx_1 = -dx_2$  et  $-x_2/(1-x_2) = -1/(1-x_2)$  ;

On obtient  $\text{Ln} \gamma_1 = 35,65.x_2 + 35,65 \text{Ln}(1-x_2)$  soit  $\log \gamma_1 = 15,5x_2 + 35,65 \log(1-x_2)$ .

L'application numérique donne  $\gamma_1 = 0,97$  et  $\gamma_2 = a_2/x_2 = 4,17$ .

P14) Si  $x_2 = 0$ ,  $\gamma_1$  vaut 1 ainsi que  $x_1$  ;  $A_1$  est donc pur avec  $a_1 = 1$  ; on a donc la référence corps pur (convention mélange) ; de même pour  $A_2$ . La relation de Gibbs-Duhem aboutit à  $\sum x_i d \text{Ln}(\gamma_i x_i) = 0$  avec  $dx_1 = -dx_2$  ; On obtient l'équation  $x_1^2(2\beta_2 - 2\beta_1) + x_1(\alpha_1 + 2\beta_1 + \alpha_2 - 2\beta_2) + \alpha_2 = 0$ . Cette équation doit être vérifiée pour tout x donc  $\alpha_2 = 0$ ,  $\beta_2 = \beta_1 = \beta$  puis  $\alpha_1 = 0$ .  $\text{Ln} \gamma_1 = \beta x_2^2$  et  $\text{Ln} \gamma_2 = \beta x_1^2$ .

P15)

a) On a égalité des potentiels chimiques de A à l'équilibre, soit  $\mu^0(l) + RT \cdot \text{Ln} x_A^l = \mu^0(v) + RT \cdot \text{Ln}(P_A/P^0)$ .

Si on rassemble les termes d'activité d'un côté et les termes standards de l'autre, on obtient

$$Q_{r,eq} = K_{eb}^0 = \exp\{(\mu^0(l) - \mu^0(v))/RT\} \text{ avec } Q_r = (P_A/P^0)/x_A^l.$$

b) La loi d'action de masse de l'équilibre d'ébullition s'écrit  $K_{eb}^0 = (P_A/P^0)/x_A^l$  si A contient un soluté et  $K_{eb}^0 = (P_A^*/P^0)/1$  si on considère l'équilibre de vaporisation du composé A pur. C'est le même  $K_{eb}^0$  car on applique la loi d'action de masse à deux situations différentes décrites par la même équation de réaction.

On en déduit  $P_A = x_A^l \times P_A^*$  (loi de Raoult) et  $P_A^* - P_A = (1-x_A^l) \times P_A^* = x_B^l \times P_A^*$ . La diminution de la pression d'équilibre à température constante est proportionnelle à la fraction molaire du soluté dans le solvant.

c) L'ajout du soluté non volatil diminue la pression de la phase vapeur en équilibre avec la phase liquide. Pour une même valeur de la pression extérieure, l'ébullition de la solution se produit donc à une température supérieure à la température d'ébullition de A pur : En effet, ébullition de A pur pour T telle que  $P_A^*(T) = P_{ext}$  et ébullition de la solution pour T' telle que  $x_A^l \times P_A^*(T') = P_{ext}$ , comme  $x_A^l$  est inférieur à 1, il faut  $P_A^*(T') > P_A^*(T)$  ce qui implique  $T' > T$ .

d)  $(P_A^* - P_A)/P_A^* = x_B^l = 0,04545 = (10/M)/(10/M + 100/74) \# 7,4/M$  d'où  $M_B = 163 \text{ g.mol}^{-1} = 166.n \rightarrow n = 1$ .

P16) Pour l'équilibre  $\text{NiO}_{\text{pur}} = \text{Ni}_s + 1/2 \text{O}_2$   $K^\circ = (P_o/p^\circ)^{1/2}$

pour l'équilibre avec  $\text{NiO}_{\text{solution}}$  on a  $K^\circ = (P_E/p^\circ)^{1/2}/a$  où a est l'activité de NiO dans la solution solide.

On a bien entendu la même valeur de  $K^\circ$  puisqu'on a choisi la référence corps pur pour NiO.

On en déduit  $P_E = a^2 P_o$  ; on constate que les valeurs de a que l'on calcule sont très proches de celles de x ; on a donc  $\gamma = 1$  et la solution est parfaite.

P17)

a) L'équilibre de fusion de l'eau est réalisé à  $-25^\circ\text{C}$  si on a égalité des potentiels chimiques de l'eau à cette température, soit  $\mu^0(l) + RT \text{Ln} b = \mu^0(s)$ , ce qui équivaut à  $\Delta_{fus} G^0 = -RT \text{Ln} x_e^l = -RT \text{Ln} b$ . On calcule  $x_e^l = b = 0,783$  et  $x_a^l = 0,217$  (fraction molaire en antigel dans la phase liquide).

b) L'eau sera entièrement présente sous forme liquide si  $\mu^0(l) + RT \ln x_e^l < \mu^0(s) \rightarrow x_e^l < b$  : il faut donc une quantité d'antigel supérieure à la valeur d'équilibre.

c) On a  $x_e^l/x_a^l = b/(1-b) = n_e^l/n_a^l = \{\rho_e \times V_e \times M_a\} / \{\rho_a \times V_a \times M_e\}$ . On en déduit  $(V_e/V_a)_{\text{pur}} = 1,164$ . Il faut donc  $V_a = 3,00$  litres d'antigel pur.

Dans la solution commerciale,  $m_a/m_e = 97/3$  avec  $m = \rho \times V$  pour chaque constituant, on en déduit  $V_a/V_e = 29,13$  d'où le titre en volume en antigel de la solution commerciale :  $V_a/(V_a + V_e) = 0,967$ .

On a  $V_a = V_{\text{com}} \times 0,967$ . Il faut  $V_{\text{com}} = 3,10$  L de la solution commerciale.

P18) a) Convention mélange :  $p_1 = \gamma_1 x_1 P_1^*$  d'où  $\gamma_1 = 1,93$  et  $a_1 = \gamma_1 x_1^l = 0,025$ .

b) Pour la convention solution, on détermine d'abord la constante de Henry,  $k_1$ , en supposant que la solution la plus diluée en dibrome obéit à la loi de Henry qui s'écrit  $p_1 = k_1 x_1^l$ ; on trouve  $k_1 = 367$  mm(Hg).

Le mélange de composition 0,013 n'est pas idéal *a priori*, on a donc  $p_1 = \gamma'_1 k_1 x_1^l$  d'où  $\gamma'_1 = 1,121$  et  $a_1 = \gamma'_1 x_1^l = 0,0146$ .

P19)

a) On a égalité des potentiels chimiques de A à l'équilibre, soit  $\mu^0(l) + RT \ln x_A^l = \mu^0(v) + RT \ln(P_A/P^0)$ .

Si on rassemble les termes d'activité d'un côté et les termes standards de l'autre, on obtient

$Q_{r,eq} = K_{eb}^0 = \exp\{(\mu^0(l) - \mu^0(v))/RT\}$  avec  $Q_r = (P_A/P^0)/x_A^l$ .

b) La loi d'action de masse de l'équilibre d'ébullition s'écrit  $K_{eb}^0 = (P_A/P^0)/x_A^l$  si A contient un soluté et  $K_{eb}^0 = (P_A^*/P^0)/1$  si on considère l'équilibre de vaporisation du corps pur. C'est le même  $K_{eb}^0$  car on applique la loi d'action de masse à deux situations différentes décrites par la même équation de réaction.

On en déduit  $P_A = x_A^l \times P_A^*$  et  $P_A^* - P_A = (1 - x_A^l) \times P_A^* = x_B^l \times P_A^*$ . La diminution de la pression d'équilibre à température constante est proportionnelle à la fraction molaire du soluté dans le solvant.

c) On calcule  $x_B^l = 0,053$  avec  $x_B^l = (m/M)/(200/78 + m/M)$  d'où  $M_B = 33,0$  g.mol<sup>-1</sup>.

P20)

1) Les dérivées apparaissant dans le corrigé sont des dérivées partielles à pression et composition constantes. En fait, la pression influe peu car les volumes molaires ou molaires partiels des constituants liquides sont très faibles et les termes en  $V_m \cdot (P - P^0)$  sont négligeables dans l'expression des potentiels chimiques.

2)  $\Delta G_m = RT(n_1 \ln a_1 + n_2 \ln a_2)$  et  $\Delta G_{id} = RT(n_1 \ln x_1 + n_2 \ln x_2)$ . Rq: on peut déterminer  $\Delta H_{id}$  par la formule de Gibbs-Helmholtz et on trouve  $\Delta H_{id} = 0$ .

3)  $\Delta G_e = RT(n_1 \ln \gamma_1 + n_2 \ln \gamma_2)$ ;

$\Delta S_e = -d(\Delta G_e)/dT = -n_1 \cdot R[\ln \gamma_1 + T \cdot d(\ln \gamma_1)/dT] - n_2 \cdot R[\ln \gamma_2 + T \cdot d(\ln \gamma_2)/dT]$ .

On détermine  $\Delta H_e$  par  $H = G + TS$  ou par la formule de Gibbs-Helmholtz et on obtient

$\Delta H_e = -RT^2 \cdot [n_1 \cdot d(\ln \gamma_1)/dT + n_2 \cdot d(\ln \gamma_2)/dT]$ .

4) Chaque terme de  $\Delta S_e$  doit séparément être nul soit  $d(T \cdot \ln \gamma/dT) = 0$  pour chaque corps.

$(T \cdot \ln \gamma)$  est donc uniquement fonction de la composition.

5)  $\Delta H_e (= \Delta H_m) = \Delta G_e = n_1 \cdot K_1 + n_2 \cdot K_2 = W \cdot (n_1 \cdot x_2^2 + n_2 \cdot x_1^2) = w \cdot n_1 \cdot n_2 / (n_1 + n_2)$ .  $W$  est en J.mol<sup>-1</sup>, c'est une mesure de l'écart à l'idéalité; par exemple  $W < 0$  signifie que l'opération de mélange est exothermique et que les interactions A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub> sont en moyenne plus fortes que les interactions A<sub>1</sub>-A<sub>1</sub> ou A<sub>2</sub>-A<sub>2</sub>.  $W$  est une énergie d'échange.

P21)

a)  $T < T_0$ , solide plus stable que liquide donc  $\mu^0[\text{H}_2\text{O}(s)] < \mu^0[\text{H}_2\text{O}(l)]$  et vice-versa pour  $T > T_0$ .

b)  $\frac{d\mu^0}{dT} = -S^0$ ;  $\frac{dS^0}{dT} = C_p^0/T$ ; donc,  $\frac{d\mu^0}{dT} < 0$  (pentes négatives et la pente est plus négative pour le liquide

que pour le solide) et  $\frac{d^2\mu^0}{dT^2} = -\frac{dS^0}{dT} < 0$  (pente de plus en plus négative).

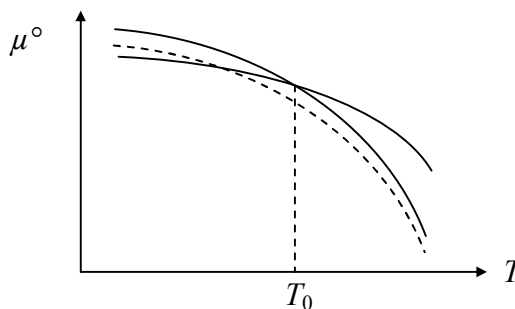
c)  $T_0$  est la température de fusion (du corps pur), 0°C.

d) Initialement  $\mu[\text{H}_2\text{O}(s)] = \mu[\text{H}_2\text{O}(l)]$  ;

avec  $\text{NaCl(s)}$ ,  $\mu[\text{H}_2\text{O(l)}] = \mu^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}] + RT \ln x(\text{H}_2\text{O}) < \mu^\circ[\text{H}_2\text{O(l)}]$  car la présence d'ions sodium et chlorure rend la fraction molaire de l'eau inférieure à 1: la dissolution de  $\text{NaCl}$  fait baisser le potentiel chimique de l'eau liquide qui devient alors inférieur à celui du solide; on observe une fusion de la glace.

Application : salage des routes.

e) Si la température peut varier, le système évolue vers un état d'équilibre. La température va nécessairement diminuer vers l'intersection de  $\mu[\text{H}_2\text{O(l)}]$  (courbe en pointillés décalée vers le bas puisque  $x(\text{H}_2\text{O}) < 1$  et  $\ln x(\text{H}_2\text{O}) < 0$ ) et  $\mu^\circ[\text{H}_2\text{O(s)}]$  :



On peut dire aussi que la fusion endothermique du solide en condition adiabatique provoque une diminution de température. Application : salage d'un mélange eau-glace pour diminuer la température.

P22)

a) Toutes les pressions sont relatives à l'eau. Il y a ébullition si  $p = 1 \text{ atm}$  avec  $p = (1 - x)P^*$  où  $x$  est la fraction molaire des solutés ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ). On doit donc avoir  $P^* > 1 \text{ atm}$  donc  $T > 100^\circ\text{C}$  : avec le sel, l'eau bout à une température supérieure à  $100^\circ\text{C}$ , et le système plus chaud évolue donc plus vite.

Remarque : on sale l'eau de cuisson des légumes pour diminuer le passage des vitamines dans l'eau.

b) C'est le phénomène de pression osmotique : de l'eau passe dans la solution de polymère afin d'égaliser les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la paroi : il faut compenser une fraction molaire plus faible en eau par une pression plus élevée.

P23)

a) On a égalité des potentiels chimiques de **A** à l'équilibre, soit  $\mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P/P^0)$ .

Si on rassemble les termes d'activité d'un côté et les termes standards de l'autre, on obtient

$$Q_{r,eq} = K_{eb}^0 = \exp\{(\mu^0(l) - \mu^0(v))/RT\} \text{ avec } Q_r = (P/P^0)/x_A^l = 1/x_A^l \text{ si } P = P^0.$$

b) On applique la loi de Van t'Hoff à l'équilibre de vaporisation et on intègre entre la situation du corps pur ( $x_A^l = 1$ ,  $T = T_A$ ) et une situation quelconque ( $x_A^l$ ,  $T$ ). L'activité de l'eau vapeur reste identique et s'élimine. On obtient la relation suivante :

$$\ln x_A^l = \ln(1 - x_B^l) = \frac{\Delta_{eb}H^\circ}{R} \cdot \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right) \approx -x_B^l \approx \frac{\Delta_{eb}H^\circ}{RT_A^2} \cdot (T_A - T) \text{ donc } \alpha = \frac{RT_A^2}{\Delta_{eb}H^\circ} > 0.$$

c) La présence de solutés dans l'eau augmente sa température d'ébullition, les pâtes cuisent donc plus vite.

P24)

a)  $\text{NaCl}$  est un électrolyte fort dans l'eau, on a donc  $x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-}$ . Dans 1 L d'eau de mer, on a 35/58,5 mole de  $\text{NaCl}$ , donc autant de  $\text{Na}^+$  et de  $\text{Cl}^-$ , et on a environ 1000/18 mole d'eau, soit environ 1000/18 mole de matière. On a donc  $x_{\text{Na}^+} = x_{\text{Cl}^-} = 0,0108$  et  $x = 0,0216$  pour la fraction molaire en eau.

b) L'équilibre liquide-vapeur pour l'eau de mer s'écrit

$$(1) : \mu^0_l + V_l \cdot (P_{eb} - P^\circ) + RT_1 \cdot \ln x = \mu^0_g + RT_1 \cdot \ln(P_{eb}/P^\circ).$$

L'équilibre liquide-vapeur pour l'eau pure s'écrit

$$(2) : \mu^0_l + V_l \cdot (P_{atm} - P^\circ) = \mu^0_g + RT_1 \cdot \ln(P_{atm}/P^\circ).$$

On exprime (1)-(2), on obtient  $V_l \cdot (P_{eb} - P_{atm}) + RT_1 \cdot \ln x = RT_1 \cdot \ln(P_{eb}/P_{atm})$ .

Comme  $P_{eb}$  est proche de  $P_{atm}$ , on approxime  $\ln(P_{eb}/P_{atm})$  par  $P_{eb}/P_{atm} - 1$ .

On obtient  $P_{eb} \cdot (V_l - RT_1/P_{atm}) = V_l \cdot P_{atm} - RT_1 \cdot (1 + \ln x)$ .

L'application numérique donne  $P_{eb} = 0,99 \text{ bar}$  (loi de l'ébulliométrie : la pression de vapeur du solvant est diminuée par la présence des solutés).

Les termes en  $V_l$  peuvent être négligés dans cette relation car  $V_l \ll V_g = RT/P$ .

b) L'équilibre liquide-solide pour l'eau de mer s'écrit

$$(3) : \mu^{\circ}_l + V_l \cdot (P_{\text{fus}} - P^{\circ}) + RT_0 \cdot \ln x = \mu^{\circ}_s + V_s \cdot (P_{\text{fus}} - P^{\circ}) .$$

L'équilibre liquide-solide pour l'eau pure s'écrit

(2) :  $\mu^{\circ}_l + V_l \cdot (P_{\text{atm}} - P^{\circ}) = \mu^{\circ}_s + V_s \cdot (P_{\text{atm}} - P^{\circ})$  . On exprime (3)-(4) pour obtenir  $P_{\text{fus}}$  et on trouve une valeur négative. C'est normal car si on part de l'équilibre eau liquide pur-solide à  $P_{\text{atm}}$  , on a égalité des potentiels chimiques. En dissolvant du sel dans l'eau, on diminue le potentiel chimique de l'eau liquide; il faudrait diminuer  $P$  pour rétablir l'équilibre (comme  $V_s > V_l$  ,  $\mu_s$  diminue plus vite que  $\mu_l$ ), mais comme  $P$  influe peu, le potentiel chimique de l'eau dans la glace reste supérieur à celui de l'eau dans l'eau de mer et l'équilibre ne peut être atteint à  $0^{\circ}\text{C}$  : l'eau de mer ne peut pas se solidifier.

P25)

1) cf. cours pour l'expression du potentiel chimique et sa démonstration dans le cas d'un gaz parfait. Les molécules d'un gaz parfait sont supposées de volume nul et sans interaction.

2) On a  $f = \gamma \cdot P$  . Le coefficient de fugacité est lié à l'écart à l'idéalité.

3.a) Dans l'équation de VdW,  $\left( P + \frac{a}{V_m^2} \right) \cdot (V_m - b) = RT$  ,  $a$  est le terme d'interaction.

On peut écrire  $P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2}$  ; le second terme est la pression moléculaire du gaz et rend compte du

caractère attractif des molécules entre elles à grande distance. Cette pression moléculaire est négative et correspond à une diminution de la pression sur les parois de l'enceinte.

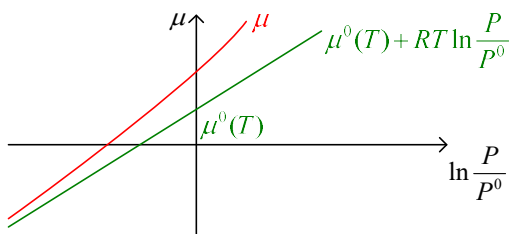
$b$  est le covolume, c'est à dire le volume des molécules assimilées à des sphères impénétrables.

$(V_m - b)$  est le volume réellement disponible pour le déplacement des molécules.

3.b) A température constante,  $d\mu/dP = V_m$  . Si  $a = 0$ ,  $V_m = RT/P + b$ . On intègre la relation précédente entre  $P^{\circ}$  et  $P$  et on obtient  $\mu = \mu^{\circ} + RT \cdot \ln(P/P^{\circ}) + b \cdot (P - P^{\circ}) = \mu^{\circ} + RT \cdot \ln(\gamma P/P^{\circ})$ .

On en déduit  $\gamma = \exp\{b(P - P^{\circ})/RT\}$ .

3.c) On obtient alors  $V_m = RT/P - a/RT$ , puis  $\mu = \mu^{\circ} + RT \cdot \ln(P/P^{\circ}) - (a/RT) \cdot (P - P^{\circ})$  et  $\gamma = \exp\{-a(P - P^{\circ})/RT^2\}$ .



P26)

1. Egalité des potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane. Le potentiel chimique de l'eau prend la forme générale  $\mu = \mu^{\circ} + V_m(P - P^{\circ}) + RT \ln(x_{\text{eau}})$ .

2. On arrive à la relation  $\Pi \times V_m = - RT \ln(x_{\text{eau}}) = - RT \ln(1 - x_2)$

3. On a  $\ln(1 - x_2) = -x_2$  , puis  $w_2 = n_2 \cdot M_2 / V = n_2 \cdot M_2 / n_1 \cdot V_m = \frac{x_2 \cdot M_2}{V_m}$  , d'où  $\Pi = \frac{R \cdot T \cdot w_2}{M_2}$  (1).

On utilise plusieurs fois le fait que la solution A est diluée pour obtenir cette relation.

4. Equation de la statique des fluides :  $\Pi = \rho \cdot g \cdot h$

L'équation (1) n'est strictement valable qu'à dilution infinie. On trace  $\Pi/w_2 = f(w_2)$ . On n'obtient pas une droite horizontale car les solutions étudiées sont trop concentrées en polymère et  $\Pi/w_2$  n'est pas égal à  $RT/M_2$ . On extrapole donc la droite obtenue à  $w_2 = 0$  pour déterminer  $RT/M_2$ . Autrement dit,  $RT/M_2$  est la valeur de  $\Pi/w_2$  lorsque  $w_2$  tend vers zéro. On obtient  $M_2 = 13,9 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Attention aux unités !).

P27)

a) La pression de vapeur saturante est la pression du gaz en équilibre avec le liquide ou le solide pur. Elle dépend de la température.

b) La température de fusion à pression de 1 bar vaut environ 273 K et la température d'ébullition à pression de 1 bar vaut environ 373 K. La température de fusion dépendant peu de la pression, on peut considérer que 273 K est aussi la température du point triple.

c) On a  $L_{\text{vap}} = T \cdot (V_g - V_l) \cdot (dP/dT)_{\text{vap}} \approx T \cdot (RT/P) \cdot (dP/dT)_{\text{vap}} \rightarrow dP/P = (L_{\text{vap}} \cdot dT) / RT^2$ . On intègre cette relation entre les états ( $P^0, 373 \text{ K}$ ) et ( $0,023P^0; 293 \text{ K}$ ) en considérant  $L_{\text{vap}}$  constant.

On obtient  $\ln 0,023 = (L_{\text{vap}}/R) \times (1/373 - 1/293)$ . On en déduit  $L_{\text{vap}} = 42,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

d) (1) :  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  (2) :  $\text{H}_2\text{O}_{(l)} = \text{H}_2\text{O}_{(g)}$  (3) :  $\text{H}_2\text{O}_{(s)} = \text{H}_2\text{O}_{(l)}$

On a  $L_{\text{sub}} = L_{\text{fus}} + L_{\text{vap}} = 48,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . On applique à l'équilibre de sublimation ce que l'on a fait pour l'équilibre de vaporisation :  $dP/P = (L_{\text{sub}} \cdot dT) / RT^2$ .

On intègre cette relation entre les états ( $P^*(273), 273 \text{ K}$ ) et ( $P^*(200); 200 \text{ K}$ ) en considérant  $L_{\text{sub}}$  constant.

On obtient  $\ln(P^*(200)/P^*(273)) = (-L_{\text{sub}}/R) \times (1/200 - 1/273)$  avec  $P^*(273) = 0,006P^0$  si on considère que la température du point triple est proche de la température de fusion. On en déduit  $P^*(200) = 2,3 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ .

(Corrigé LM) En se rappelant qu'à 373 K la pression de vapeur saturante de l'eau vaut sensiblement 1 bar, et en intégrant la relation de Van't Hoff, on obtient :  $K_2^\circ = \exp(14 - 5,2 \cdot 10^3/T)$ . {On peut en déduire l'enthalpie de vaporisation de l'eau :  $\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 5,2 \cdot 10^3 \times 8,314 = 43,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .}

En se souvenant que la température de fusion de la glace est de 273 K sous 1 bar et avec l'enthalpie de fusion, on obtient :  $K_3^\circ = \exp(2,6 - 7,2 \cdot 10^2/T)$ .

A  $T = 200 \text{ K}$ ,  $K_1^\circ = 2,5 \cdot 10^{-6}$  soit  $P^*(200\text{K}) = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ bar}$ .

P28)

On effectue un bilan enthalpique

$$4,2 \times 54(T_f - 301,15) + 2,1 \times 18 \times 2 + 6006 \times 1 + 4,2 \times 18(T_f - 273,15) \quad T_f = 274 \text{ K.}$$

P29)

a)  $dS = \delta Q/T_e + \delta S_c$  avec  $\delta S_c \geq 0$  et  $dU = \delta Q - P_e \cdot dV$ .

b) Si  $T = T_e$  et  $P = P_e$ , on pose  $G = H - TS$  et on obtient facilement  $dG = V \cdot dP - S \cdot dT - T \cdot \delta S_c$ . On en déduit  $dG_{T,P} \leq 0$  :  $G$  ne peut que diminuer dans une transformation isobare et isotherme spontanée.  $G$  est donc un potentiel thermodynamique à pression et température constantes.

c)  $G = n^s \cdot \mu^s + n^l \cdot \mu^l$  parce qu'on ne pense pas *a priori* à la tension superficielle.

d) La quantité de  $A(s)$  vaut  $(4/3)\pi r^3 \rho/M$  et la quantité de  $A(l)$  vaut  $n - (4/3)\pi r^3 \rho/M$ . La surface du microcristal vaut  $4\pi r^2$ . On a donc  $G = \{n - (4/3)\pi r^3 \rho/M\} \cdot \mu^l + \{(4/3)\pi r^3 \rho/M\} \cdot \mu^s + 4\pi r^2 \gamma$ .

e) Si  $T < T_{\text{fus}}$ , le solide pur est plus stable que le liquide pur donc  $\mu^l > \mu^s$ .

f)  $(dG/dr)_T = -(\mu^l - \mu^s) \cdot (4\pi r^2 \rho/M) + 8\pi r \gamma$ .  $dG/dr$  s'annule effectivement pour  $r = 0$ . Il existe une deuxième racine positive car  $\gamma > 0$  et  $\mu^l > \mu^s$ . Cette racine est  $r_c = 2\gamma M / \{\rho(\mu^l - \mu^s)\}$ .

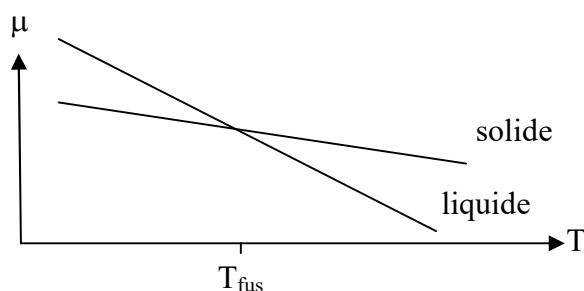
La dérivée est positive pour  $r < r_c$  et négative pour  $r > r_c$ .

$G$  admet donc un maximum pour  $r = r_c = 2\gamma M / \{\rho(\mu^l - \mu^s)\}$ .

g) On a vu que  $G$  doit diminuer dans une transformation spontanée isobare et isotherme. Si  $r_i < r_c$ ,  $G$  diminue par diminution de  $r$  jusqu'à atteindre  $r = 0$ . Le cristal fond et le système reste liquide en dessous de sa température de fusion. On a donc surfusion.

h) Si  $r_i > r_c$ , c'est par augmentation de  $r$  que  $G$  peut diminuer. On a donc solidification.

i)  $S_{m,l} > S_{m,s}$  car  $(S_{m,l} - S_{m,s}) = \Delta_{\text{fus}}H^\circ/T_{\text{fus}}$ . Comme  $(d\mu/dT)_p = -S_m$ , la différence  $(\mu^l - \mu^s)$  augmente quand  $T$  diminue (avec toujours  $T < T_{\text{fus}}$ ). La représentation graphique est plus parlante :



On en déduit que  $r_c$  diminue si  $T$  diminue.

j) Plus la température est faible (et éloignée de  $T_{\text{fus}}$ ), plus la probabilité d'avoir  $r_i > r_c$  augmente, cette situation entraînant la solidification.

P30)

a) On a égalité des potentiels chimiques de A à l'équilibre, soit  $\mu^0(l) + RT \cdot \ln x_A^l = \mu^0(v) + RT \cdot \ln(P/P^0)$ . Si on rassemble les termes d'activité d'un côté et les termes standards de l'autre, on obtient

$$Q_{r,eq} = K_{eb}^0 = \exp\{(\mu^0(l) - \mu^0(v))/RT\} \text{ avec } Q_r = (P/P^0)/x_A^l = 1/x_A^l \text{ si } P = P^0.$$

b) On applique la loi de Van t'Hoff à l'équilibre  $A_{\text{liq}} = A_{\text{vap}}$  et on intègre entre la situation du corps pur ( $x_A^l = 1, T = T_A$ ) et une situation quelconque ( $x_A^l, T$ ). L'activité de l'eau vapeur reste identique par hypothèse et s'élimine. On obtient la relation suivante :

$$\ln x_A^l = \ln(1 - x_B^l) = \frac{\Delta_{eb} H^0}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_A} \right).$$

c) Par la suite, B = G (glucose) et A = E (eau).  $n_G = 0,833$  mol et  $n_E = 55,55$  mol d'où  $x_G = 1,477 \cdot 10^{-2}$ . On calcule  $1/T - 1/T_A = -2,79 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Soit  $T = 273,54 \text{ K}$  ( $> 273,15 \text{ K}$ ) : par dissolution d'un soluté à  $100^\circ\text{C}$ , on diminue la fraction molaire de l'eau dans le liquide; on tend donc à diminuer la pression de l'eau en équilibre et il faut une température plus élevée pour que cette pression soit égale à la pression atmosphérique, condition nécessaire à l'ébullition.

P31)

Exercice 2 : indications de l'examinateur :

- lors de la déformation, il n'y a qu'un déplacement de la charge positive et pas de la charge négative
- il faut considérer une fonction d'état qui ne varie pas : l'enthalpie libre, car on peut faire l'analogie avec le changement d'état du corps pur :  $dG = 0 = VdP - SdT + \delta W_e'$  et transformation isotherme donc  $dT = 0$   $\delta W_e' = (4e)^2/4\pi\epsilon_0 d$  où  $d$  est la distance  $\text{Ti}^{4+}$  - centre du cristal où la charge - est localisée donc  $\mu = 4ed$

$$1) \text{ Pb}^{2+} : 8 \times \frac{1}{8} = 1 \quad \text{Ti}^{4+} : 1 \times 1 \quad \text{O}^{2-} : 6 \times \frac{1}{2} = 3 \quad \underline{\text{PbTiO}_3}$$

$$\text{Ti} : Z = 22 \quad (\text{Ga}) 4s^2 3d^2 \Rightarrow \text{m.o. + IV cohérent.}$$

$$2) \text{ Pb}^{2+} \text{ entouré de } 12 \text{ O}^{2-} \quad \bar{a} \quad d = \frac{a\sqrt{2}}{2}$$

$$\text{Ti}^{4+} \quad \quad \quad 6 \text{ O}^{2-} \quad \bar{a} \quad d = \frac{a}{2}$$

$$\text{O}^{2-} \quad \quad \quad 4 \text{ Pb}^{2+} \quad \bar{a} \quad d = \frac{a\sqrt{2}}{2} \text{ et } 2 \text{ Ti}^{4+} \quad \bar{a} \quad d = \frac{a}{2}$$

3) Les  $\text{O}^{2-}$  ne bougent pas. Le barycentre des charges plus n'est plus confondu avec celui des charges  $\ominus \Rightarrow$  apparition de  $\vec{\mu}$  :  $\oplus \uparrow \vec{\mu}$

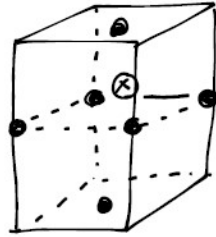
4) On se place  $\bar{a}(T, P)$  tels que les deux variétés allotropiques soient en équilibre. On a alors  $dG = 0$  : (analogie avec le changement d'état du corps pur).  
 $dG = d(U + PV - TS)$   
 $= \delta W + \delta W_e' + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$



On suppose la transformation réversible sauf pour le travail électrique :  $\delta Q = T dS$   $\delta W = -P dV$  et isotherme :  $dT = 0$

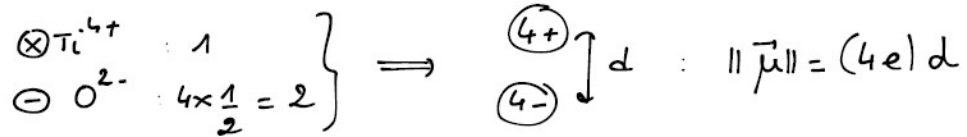
$$\Rightarrow \underline{dG = \delta W'_e + V dP = 0} \quad (1)$$

avec  $\delta W'_e =$  travail des forces électriques.



● charge : localisée au centre du cristal

⊗ charge :  $Ti^{4+}$   
⊕



Expression de  $\delta W'_e$  : travail à fournir pour séparer les charges  $(+4e)$  et  $(-4e)$  distantes de  $d$ .

$$\delta W'_e = \vec{F}_{12} \cdot d\vec{l} \quad \text{avec } d\vec{l} = "dd"$$

$$\delta W'_e = \frac{(4e)^2}{4\pi\epsilon_0 d^2} \cdot dl \quad F_{12} = \frac{9 \cdot 9e}{4\pi\epsilon_0 d^2}$$