

Ex 1 :

$$1) \mu_B = \mu_B^\circ + \int_{P^\circ}^{P} V_{m,B} dP + RT \ln x_B = \mu_B^\circ + RT \ln x_B$$

$$2) \text{ On cherche } \Delta_{\text{mel}}G = G(\text{après mélange}) - G(\text{avant mélange})$$

$$\text{Or } G = \sum_i n_i \mu_i$$

Avant le mélange, chaque corps est pur et sous P° alors $\mu_i(\text{av}) = \mu_i^\circ$

Après le mélange, chaque corps est en mélange condensé sous P° , alors

$$\text{d'après 1) } \mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln x_i$$

$$\text{Alors } \Delta_{\text{mel}}G = n_1 \mu_1 + n_2 \mu_2 - n_1 \mu_1^\circ - n_2 \mu_2^\circ = n_1 RT \ln x_1 + n_2 RT \ln x_2$$

$$\text{Cad } \Delta_{\text{mel}}G = n_1 RT \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) + n_2 RT \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right)$$

$$\text{AN : } n_1 = m_1/M_1 = 10^3/78 = 12.8 \text{ mol et } n_2 = 0.25 \cdot 10^3/92 = 2.72 \text{ mol}$$

$$\text{Alors } x_1 = 0.825 \quad \text{et } x_2 = 0.175$$

$$\text{AN } \Delta_{\text{mel}}G = -17.8 \text{ kJ}$$

$$3) \text{ On sait que } \left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_{P, n_i} = -S$$

$$\text{Alors } \Delta_{\text{mel}}S = -n_1 R \ln \left(\frac{n_1}{n_1 + n_2} \right) - n_2 R \ln \left(\frac{n_2}{n_1 + n_2} \right) = + 59.9 \text{ J/K} > \text{cette transformation est irréversible}$$

$$\text{Et d'après Gibbs Helmholtz } \left. \frac{\partial \left(\frac{G}{T} \right)}{\partial T} \right|_{P, n_i} = -\frac{H}{T^2}$$

$$(\text{On peut aussi utiliser } \Delta_{\text{mel}}G = \Delta_{\text{mel}}H - T \Delta_{\text{mel}}S)$$

$$\text{Alors } \Delta_{\text{mel}}H = 0 \text{ J, cette transformation est athermique}$$

Ex 2 : Le carbone

$$1. \text{ On étudie la transformation } C_D \rightleftharpoons C_G$$

$$\text{EI } 1 \quad 0$$

$$\text{EF } 1-\xi \quad \xi$$

$$\Delta G = \xi \mu_G + (1-\xi) \mu_D - \mu_D = \xi (\mu_G - \mu_D)$$

$$\text{Sous } P^\circ \Delta G = \Delta G^\circ = \xi (\mu_G^\circ - \mu_D^\circ) = -2.9 \xi \text{ kJ}$$

On a donc $dG \neq 0$, sous P° donc on n'est pas à l'équilibre : la thermochimie nous dit qu'il est impossible que ces deux solides coexistent, cependant la cinétique de transformation du diamant en graphite est très lente, on parle alors d'**état métastable**.

De plus $dG < 0$, la transformation sera donc spontanée dans le sens direct.

Donc le diamant est thermodynamiquement moins stable que le graphite !!

On retrouve que l'état le plus stable est celui de plus petit potentiel chimique.

2. On cherche la pression pour que la transformation aille dans le sens indirect cad $\xi < 0$ et $\Delta G < 0$

$$\text{soit } \mu_G - \mu_D > 0 \Leftrightarrow \mu_G^\circ + V_{m,G} (P - P^\circ) - \mu_D^\circ - V_{m,D} (P - P^\circ) > 0$$

$$\mu_G^\circ - \mu_D^\circ + (V_{m,G} - V_{m,D}) (P - P^\circ) > 0$$

$$\text{D'où } P > P_{\text{eq}} = P^\circ - (\mu_G^\circ - \mu_D^\circ) / (V_{m,G} - V_{m,D}) \text{ car } (V_{m,G} - V_{m,D}) > 0$$

$$\text{En effet } V_m = M/\rho \Rightarrow V_{m,G} = 12 \cdot 10^{-3} / 2266 = 5.30 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{et } V_{m,D} = 3.41 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{kg}$$

$$\text{D'où } P_{\text{eq}} = 1.10^5 - (-2.9 \cdot 10^3) / (5.30 \cdot 10^{-6} - 3.41 \cdot 10^{-6}) = 1.53 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 1.6 \cdot 10^4 \text{ Bar}$$

Il faut donc appliquer une très grande pression $P > 1.6 \cdot 10^4 \text{ bar} = 16 \text{ kbar}$

3. Sous P° , comme chaque corps est pur, $\mu_i(T, P^\circ, x_i=1) = \mu_i^\circ(T)$, or les données sont fournies pour $T=298\text{K}$. Il faut alors trouver la dépendance des μ_i° en

$$\text{fonction de } T, \text{ or } \frac{d\mu_i^\circ}{dT} = -S_{m,i}^\circ$$

$$\text{Alors } \mu_i^\circ(T) = \mu_i^\circ(298\text{K}) - S_{m,i}^\circ (T - 298)$$

$$\text{On veut encore } \mu_G - \mu_D > 0 \Leftrightarrow \mu_G^\circ - S_{m,G} (T - 298) - \mu_D^\circ + S_{m,D} (T - 298) > 0$$

$$T < 298 + (\mu_G^\circ - \mu_D^\circ) / (S_{m,G} - S_{m,D}) = -637 \text{ K} \quad \bullet \bullet \bullet$$

Impossible d'atteindre une température en dessous de celle du 0 ABSOLU !!!

Donc le diamant ne sera jamais stable sous P° !

Il est métastable.

4. Industriellement on forme du diamant à partir du graphite en présence catalyseur (Fe, Ni, Cr...) sous une pression de 50 à 100 Kbar et à 2000°C.

Ex 3 :

$$1) \text{ A l'équilibre } I_2(\text{aq}) \rightleftharpoons I_2(\text{CCl}_4)$$

$$\mu_{\text{aq}}(I_2) = \mu_{\text{CCl}_4}(I_2)$$

$$\Rightarrow \mu^{\circ\infty}_{\text{eau}}(I_2) + RT \ln [I_2]_{\text{eau}}/C^\circ = \mu^{\circ\infty}_{\text{CCl}_4}(I_2) + RT \ln [I_2]_{\text{CCl}_4}/C^\circ$$

$$\Rightarrow P = \frac{[I_2]_{\text{CCl}_4}}{[I_2]_{\text{eau}}} = \exp \left(\frac{\mu^{\circ\infty}_{\text{eau}}(I_2) - \mu^{\circ\infty}_{\text{CCl}_4}(I_2)}{RT} \right)$$

$$P = 90.1$$

$\bullet \bullet \bullet$: $n_i \neq C_i$ or ici le volume de la phase organique est différent de celui de la phase aqueuse ! \Rightarrow il faut faire les tableaux d'avancement en n_i !!!

$$2) \quad I_2(\text{aq}) \rightleftharpoons I_2(\text{org})$$

$$\text{EI} \quad n_0 \quad 0$$

$$\text{avec } n_0 = 1.0 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$\text{EF} \quad n_0 - \xi_1 \quad \xi_1$$

$$\text{A l'équilibre } K=Q = \frac{\xi_1/V_{\text{org}}}{(n_0 - \xi_1)/V_{\text{aq}}} \Rightarrow \xi_1 = \frac{K n_0 V_{\text{org}}}{V_{\text{aq}} + K V_{\text{org}}} = 8.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

	$I_2(\text{aq})$	$I_2(\text{org})$
$n_{\text{eq}}(\text{mol})$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$8.2 \cdot 10^{-5}$

3) pour la 1^{ère} extraction, même calcul que précédemment, mais $V_{\text{org}} = 5 \text{ mL}$

$$\Rightarrow \xi_2 = 6.2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

	$I_2(\text{aq})$	$I_2(\text{org})$
$n_{\text{eq}, 1^{\text{ère}} \text{ extraction}}(\text{mol})$	$3.1 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5}$

Lors de la 2^{nde} extraction, on prend comme nouvel état initial que l'EF de la phase orga :

$$\begin{array}{ccc} I_2(\text{aq}) & \rightleftharpoons & I_2(\text{org}) \\ \text{EI} & 3.1 \cdot 10^{-5} & 0 \\ \text{EF} & 3.1 \cdot 10^{-5} - \xi_2' & \xi_2' \end{array}$$

Correction TD Chap T-4 :

$$\Rightarrow \xi_2' = 2.1 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$$

	$I_2(\text{aq})$	$I_2(\text{org})$
$n_{\text{eq}, 2^{\text{ème}} \text{ extraction}} (\text{mol})$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-5}$

Bilan

	$I_2(\text{aq})$	$I_2(\text{org})$ (on rassemble les phases orga)
$n_{\text{eq}, 2^{\text{ème}} \text{ extraction}} (\text{mol})$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.9 \cdot 10^{-5} + 2.1 \cdot 10^{-5} = 9.0 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$

$$4) \rho = 100 \times n_{\text{org}} / n_0$$

$$1^{\text{ère}} \text{ méthode : } \rho_1 = 100 \times 8.2 \cdot 10^{-5} / 1.0 \cdot 10^{-4} = 82\% = \rho_1$$

$$2^{\text{ème}} \text{ méthode : } \rho_2 = 100 \times 9.0 \cdot 10^{-5} / 1.0 \cdot 10^{-4} = 90\% = \rho_2$$

2 extractions ont un meilleur rendement qu'1 extraction en utilisant le même volume total de solvant d'extraction.

Ex 4 :

On sait qu'à l'équilibre $\mu(\text{H}_2\text{S}, \text{GP}) = \mu(\text{H}_2\text{S}, \text{soluté}^\infty)$

$$\Rightarrow \mu^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{GP}) + RT \ln P(\text{H}_2\text{S}) / P^\circ = \mu(\text{H}_2\text{S}, \text{soluté}^\infty) + \int_{P^\circ}^{P^\circ} V m_{\text{H}_2\text{S}} dP + RT \ln C / C^\circ$$

Or $P(\text{H}_2\text{S}) = P^\circ$ alors $\mu^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{GP}) = \mu(\text{H}_2\text{S}, \text{soluté}^\infty) + RT \ln C / C^\circ$

$$C = C^\circ \exp \left(\frac{\mu^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{GP}) - \mu^\circ(\text{H}_2\text{S}, \text{soluté}^\infty)}{RT} \right)$$

Soit $C = 0.118 \text{ mol/L}$

Dans 50 mL, on a donc dissout $n = C \times V = 5.89 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ de H_2S gazeux.

On cherche le volume de gaz correspondant : $V(\text{H}_2\text{S})$ en $\text{m}^3 = n \times RT / P$ (en Pa)

Le plus dur c'est les unités !!!

$$V(\text{H}_2\text{S}) = 0.00589 \times 8.314 \times 298 / (10^5) = 1.46 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 146 \text{ mL}$$

Ex 5 :

$$1/ \mu_i^g = \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln \frac{y_i P}{P^\circ}$$

$$2/ \mu_i^{\text{liéal}} = \mu_i^{\text{li}^\circ} + \int_{P^\circ}^P V m_i dP + RT \ln x_i$$

3/ μ_i° représente le potentiel chimique du composé i dans son état standard cad i liquide pur à T et sous P°

4/ A l'équilibre liquide/gaz

$$\text{dans le cas pur : } \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} = \mu_i^\circ + \int_{P^\circ}^{P_i^*} V m_i dP + RT \ln 1 \approx \mu_i^\circ \quad (1)$$

(car le terme intégrale du liquide est négligeable dans le cas d'un équilibre liquide/gaz)

$$\text{dans le cas mélange liquide réel : } \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} = \mu_i^\circ + \int_{P^\circ}^{P_i} V m_i dP + RT \ln a_i^l \approx \mu_i^\circ + RT \ln a_i^l \quad (2)$$

$$(2) - (1) : \mu_i^{gp^\circ} + RT \ln \frac{P_i}{P^\circ} - \mu_i^{gp^\circ} - RT \ln \frac{P_i^*}{P^\circ} = \mu_i^\circ + RT \ln a_i^l - \mu_i^\circ$$

$$\text{Il reste } P_i / P_i^* = a_i^l = y_i P / P_i^*$$

5/ P_i^* est la pression de vapeur saturante du composé i, cad la plus grande pression que peut avoir i gazeux. Elle représente aussi la pression de i gazeux à l'équilibre au-dessus de i liquide pur.

6/ comme le mélange est binaire $x_2 = 1 - x_1 = 0.600$ et $y_2 = 1 - y_1 = 0.484$

On calcule $a_i^l = y_i P / P_i^*$

$$a_1^l = 0.499 \neq x_1 = 0.400 \text{ et } a_2^l = 0.668 \neq x_2 = 0.600$$

Le mélange n'est pas idéal

7/ En effet les interactions ne sont pas du même type :

propanone – propanone (polaire aprotique) : VdW : K, D et L

méthanol – méthanol (protique) : I_H

propanone – méthanol : I_H car la propanone possède 2 dnl sur un O capable de recevoir des I_H des méthanols.

Le mélange n'est pas idéal puisque les interactions sont de type différent.

$$8/ \gamma_i^l = \frac{a_i^l}{x_i}, \text{ alors } \gamma_1^l = 1.25 \text{ et } \gamma_2^l = 1.11$$

Ex 6 :

1) Le mélange est idéal si on peut considérer que les interactions AA, BB et AB sont de :

- même type
- même odg énergétique.

Une solution est idéale si elle se comporte comme infiniment diluée, cad que chaque molécule de P est entourée de molécules de S.

$$\mu_i(T, P, C_i, \text{soluté}) = \mu_{i, \infty}^\circ(T, \text{cd}, \text{soluté}) + \int_{P^\circ}^P v_{i, \infty} dP + RT \ln C_i / C^\circ$$

$$\text{et } \mu_i(T, P, x_i, \text{solvant}) = \mu_i^\circ(T, \text{cd}) + \int_{P^\circ}^P v_i dP + RT \ln x_i$$

2) égalité des potentiels chimiques

S+P (l)		S pur (l)
S(s)	P(s)	S(s)

Exp 1 à T

Exp 2 à T_s

On est dans le cas de **Exp1** :

Les termes intégrales sont nuls puisque $P = P^\circ$, alors

$$\mu_s^\circ(T, l) + RT \ln x_s = \mu_s^\circ(T, \text{solide}) \quad (1)$$

Dans l'**Exp2**, équilibre du corps pur liquide avec le corps pur solide. Cet équilibre n'est réalisable sous P° qu'à T_s . On a donc :

$$\mu_s^\circ(T_s, l) = \mu_s^\circ(T_s, \text{solide}) \quad (2)$$

Ces μ° correspondent aux potentiels chimiques du **corps pur** associé, dans la phase considérée (liquide ou solide), à T et sous **$P^\circ = 1 \text{ bar}$** .

3) Relation de Gibbs-Helmoltz : $\left(\frac{\partial(\frac{\mu_{i,\phi}}{T})}{\partial T}\right)_{P,n_j} = -\frac{H_{i,\phi}^\circ}{T^2}$ (0)

4) On utilise les 2 question précédentes

(1)/T-(2)/T_S: $\frac{\mu_S^\circ(T,l)}{T} - \frac{\mu_S^\circ(T_S,l)}{T_S} + R \ln x_S = \frac{\mu_S^\circ(T,solide)}{T} - \frac{\mu_S^\circ(T_S,solide)}{T_S}$ (3)

Or en intégrant (0) entre T_S et T, on obtient

$$\frac{\mu_S^\circ(T,\phi)}{T} - \frac{\mu_S^\circ(T_S,\phi)}{T_S} = H_{S,\phi}^\circ \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_S}\right) = H_{S,\phi}^\circ \left(\frac{T_S - T}{TT_S}\right)$$

Rmq: pour pouvoir intégrer, nous avons fait l'approximation d'Ellingham H° indépendant de T

(3) devient alors :

$$H_{S,l}^\circ \left(\frac{T_S - T}{TT_S}\right) + R \ln x_S = H_{S,solide}^\circ \left(\frac{T_S - T}{TT_S}\right)$$

Soit $\left(H_{S,l}^\circ - H_{S,solide}^\circ\right) \left(\frac{T_S - T}{TT_S}\right) + RT \ln x_S = 0 = (\Delta_{fus}H_S^\circ) \left(\frac{T_S - T}{TT_S}\right) + R \ln x_S$ (4)

5) On a donc $0 = (\Delta_{fus}H_S^\circ) \left(\frac{\Delta T}{TT_S}\right) + R \ln(1 - x_P)$

Faisons l'approximation que T est proche de T_S et que $\ln(1-x_P) \rightarrow -x_P$

Alors (4) devient : $0 = (\Delta_{fus}H_S^\circ) \left(\frac{\Delta T}{T_S^2}\right) - R x_P$ (5)

Soit $x_P \frac{RT_S^2}{\Delta_{fus}H_S^\circ} = \Delta T$

Ou encore $\Delta T = K_S x_P$ avec $K_S = \frac{RT_S^2}{\Delta_{fus}H_S^\circ}$

6) K_S est toujours positive, donc ΔT l'est aussi : la température de fusion du mélange est toujours plus faible que celle du solvant pur.

On exploite cette caractéristique en TP où la température de fusion d'un composé impur est toujours inférieure à celle du composé pur $T_{fus}^{impur} < T_{fus}^{pur}$, on parle d'abaissement cryoscopique.

7) On sait que l'ajout de 1 g de phénol dans 100g de benzène diminue la T de fusion du benzène de 0.548°C=ΔT.

Reste à calculer $x_P = \frac{m_P/M_P}{m_P/M_P + m_S/M_S} = \frac{1/94}{1/94 + 100/78} = 8.23 \cdot 10^{-3}$

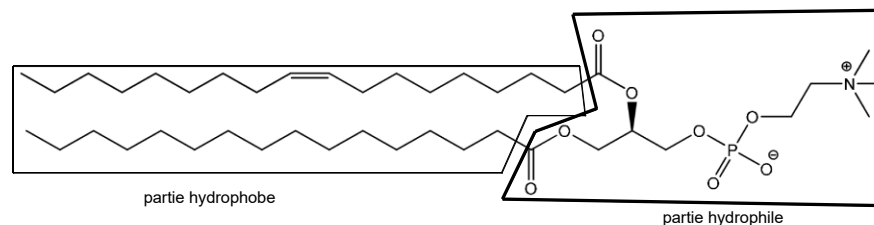
D'où $K_S = 66.6 \text{ K}$

Ex 5 : Concours G2E 2017

1) Faire le classement CIP !!!

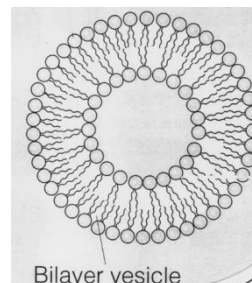
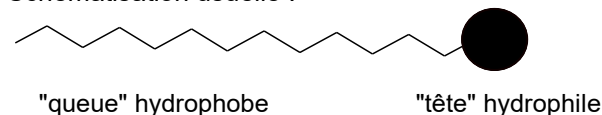
C* est R

2)



La partie hydrophobe est constituée des deux chaînes hydrocarbonées, quasi apolaires. Elles ne peuvent pas en particulier réaliser de liaisons hydrogène avec l'eau. La partie hydrophile comprend des liaisons très polaires et des atomes chargés. Les interactions (par liaisons H) avec des molécules d'eau sont plus favorisées dans cette partie.

Schématisation usuelle :



3) Schéma d'une vésicule formée de molécules amphiphiles :

La phase aqueuse est présente à l'extérieur et à l'intérieur de la vésicule. Les parties hydrophobes s'associent entre elles pour former une « double couche », tandis que les parties hydrophiles sont au contact de la phase aqueuse.

4) A l'équilibre, les potentiels chimiques de l'eau de part et d'autre de la membrane sont égaux.

5) La solution est formée d'eau, d'ions sodium et d'ions chlorure.

La somme des fractions molaires dans une phase donnée valant 1, on aura $x_S + x_{Na^+} + x_{Cl^-} = 1$ (avec de plus $x_{Na^+} = x_{Cl^-}$ par électroneutralité de la solution).

6) Potentiel chimique de l'eau à l'extérieur de la vésicule (considérant le volume molaire indépendant de la pression) :

$$\mu_{extra}(T, P_{extra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra}$$

$$\text{A l'intérieur : } \mu_{intra}(T, P_{intra}) = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

D'après la question 4, on aura à l'équilibre

$$\mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{extra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = \mu^\circ(T) + v_m \cdot (P_{intra} - P^\circ) + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{soit en simplifiant } v_m \cdot P_{extra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{extra} = v_m \cdot P_{intra} + R \cdot T \cdot \ln x_S^{intra}$$

$$\text{D'après la question 5, on a } x_S^{extra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{extra} \text{ et } x_S^{intra} = 1 - 2 \cdot x_{Cl^-}^{intra}$$

De plus la fraction molaire en solvant est très grande devant celle des solutés (on le supposera, les données de l'énoncé ne permettent pas de le montrer), on aura donc :

Correction TD Chap T-4 :

$$\ln(1 - 2 \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}}) \approx -2 \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} \text{ et } \ln(1 - 2 \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}) \approx -2 \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}$$

$$\text{On obtient alors : } v_m \cdot P_{\text{extra}} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}} = v_m \cdot P_{\text{intra}} - 2 \cdot R \cdot T \cdot x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}$$

Faisant apparaître la pression osmotique $\pi = P_{\text{intra}} - P_{\text{extra}}$, on obtient

$$\text{l'expression demandée : } \pi = P_{\text{intra}} - P_{\text{extra}} = \frac{RT}{v_m} (2x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} - 2x_{\text{Cl}^-}^{\text{extra}})$$

$$7) \text{ On a d'une part } x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}} + n_{\text{Na}^+}^{\text{intra}} + n_{\text{S}}^{\text{intra}}} \approx \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{n_{\text{S}}^{\text{intra}}}; \text{ d'autre part } V_m = \frac{V_{\text{S}}}{n_{\text{S}}}$$

$$\text{On a donc } \frac{x_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{V_m} = \frac{n_{\text{Cl}^-}^{\text{intra}}}{V_{\text{S}}} = C_{\text{intra}} \text{ avec } C_{\text{intra}} \text{ la concentration molaire en ions}$$

chlorure, qui est égale à la concentration molaire en chlorure de sodium. On établit donc la relation demandée : $\pi = 2RT(C_{\text{intra}} - C_{\text{extra}})$

8) Dans le tube où la solution extra-vésiculaire est à la même concentration que l'intra-vésiculaire ($0,7 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), la pression osmotique est nulle : la vésicule n'éclate pas et le fluorophore reste confiné dans la vésicule. La fluorescence n'est donc pas observée.

9) Moins le milieu extra-vésiculaire est concentré en chlorure de sodium, plus la pression osmotique est grande. Cela tend à faire éclater de plus en plus de vésicules et donc à en faire sortir le fluorophore. Donc l'intensité de lumière verte émise par fluorescence augmente lorsque la concentration en NaCl diminue dans le milieu extra-vésiculaire.