

**Corr. 1 Graphite et diamant**

- La variété allotropique la plus stable est celle de potentiel chimique le plus bas. Il s'agit donc du **graphite**.
- La pression minimale à exercer correspond à la pression d'équilibre des phases, soit la pression  $P_e$  à 25 °C donnée par la condition d'équilibre des phases

$$\mu_e(G) = \mu_e(D)$$

Comme on donne les potentiels chimiques standard  $\mu^0$ , il faut passer aux potentiels  $\mu_e$  en intégrant les variations du potentiel chimique en fonction de la pression à température constante. Puisque

$$d\mu = -S_m dT + V_m dP$$

on tire  $d\mu(G) = V_m(G) dP$  et  $d\mu(D) = V_m(D) dP$

$$\text{Ainsi, } \int_{P^0}^{P_e} d[\mu(G) - \mu(D)] = \int_{P^0}^{P_e} [V_m(G) - V_m(D)] dP$$

Par conséquent,

$$\mu_e(G) - \mu_e(D) - [\mu^0(G) - \mu^0(D)] =$$

$$[V_m(G) - V_m(D)](P_e - P^0)$$

$$\text{Finalement, } P_e = P^0 + \frac{\mu^0(D) - \mu^0(G)}{V_m(G) - V_m(D)}$$

Numériquement, on obtient  $P_e = 1,56 \cdot 10^9 \text{ Pa} = 15,6 \text{ kbar}$ . En pratique, on peut synthétiser des diamants artificiels industriels en partant de graphite sous une pression de 50 à 100 kbar sous 2000 °C en présence de catalyseurs (fer, chrome ou nickel).

**Corr. 2 Équilibre liquide-vapeur pour le dibrome**

- On écrit l'égalité des potentiels chimiques entre phases, sans tenir compte de l'effet de la pression sur le dibrome liquide :

$$\mu^0(\text{Br}_2, l) = \mu^0(\text{Br}_2, g) + RT \ln \frac{P^*}{P^0}$$

$$\text{d'où } P^* = \exp \left[ \frac{\mu^0(\text{Br}_2, l) - \mu^0(\text{Br}_2, g)}{RT} \right] = 0,30 \text{ bar}$$

- En tenant compte de l'effet de la pression sur le dibrome liquide, on a cette fois-ci à l'équilibre

$$\mu^0(\text{Br}_2, l) + V_m(\text{Br}_2, l)[P^* - P^0] = \mu^0(\text{Br}_2, g) + RT \ln \frac{P^*}{P^0}$$

L'application numérique conduit à  $P^* = 0,30 \text{ bar}$ , ce qui montre la **légitimité de la négligence de l'effet de la pression pour la phase liquide**. Pour être plus précis, à la question précédente on trouve 0,2996 bar et ici on obtient 0,2992 bar.

- On sait que

$$\mu^0(\text{Br}_2, l) = H_m^0(\text{Br}_2, l) - TS_m^0(\text{Br}_2, l)$$

$$\text{et } \mu^0(\text{Br}_2, g) = H_m^0(\text{Br}_2, g) - TS_m^0(\text{Br}_2, g)$$

À 298 K, et en unités SI, on a alors

$$\mu^0(\text{Br}_2, l) - \mu^0(\text{Br}_2, g) = \Delta H_m^0(g \rightarrow l) - 298 \Delta S_m^0(g \rightarrow l)$$

À la température d'ébullition, il y a équilibre donc, en se servant des indépendances en températures précisées dans l'énoncé, on a

$$0 = \Delta H_m^0(g \rightarrow l) - T_{\text{eb}} \Delta S_m^0(g \rightarrow l)$$

En combinant les deux équations précédentes, on obtient

$$T_{\text{eb}} = \frac{\mu^0(\text{Br}_2, l) - \mu^0(\text{Br}_2, g)}{\Delta S_m^0(g \rightarrow l)} + 298 = 330,1 \text{ K}$$

**Corr. 3 Mélange de gaz ; mélange idéal de liquides**

- Lorsqu'on mélange les deux gaz parfaits, on constitue un mélange idéal sans aucun échange thermique entre les deux gaz (ils ont des températures identiques au départ) : tout se passe comme s'ils ne se « voyaient » pas et comme si chacun d'eux subissait une détente de JOULE-GAY LUSSAC. Par conséquent, la température reste à 25 °C.

- Pour chaque gaz, avant et après mélange, le potentiel chimique est de la forme

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \frac{P_i}{P^0}$$

Avant mélange, il faut prendre  $P(\text{N}_2, l) = 2,5 \text{ bar}$  et  $P(\text{Ar}, l) = 3,0 \text{ bar}$ .

Après mélange, le volume a doublé donc  $P(\text{N}_2, f) = 1,25 \text{ bar}$  et  $P(\text{Ar}, f) = 1,5 \text{ bar}$ .

- Pour des gaz parfaits avec T constante, la seconde loi de JOULE conduit à

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

Par ailleurs, pour l'enthalpie libre de mélange,

$$\Delta_{\text{mix}} G = \left( \sum n_i \mu_i \right)_{\text{après}} - \left( \sum n_i \mu_i \right)_{\text{avant}}$$

$$\text{soit } \Delta_{\text{mix}} G = RT n_{\text{N}_2} \ln \frac{P(\text{N}_2, f)}{P(\text{N}_2, l)} + RT n_{\text{Ar}} \ln \frac{P(\text{Ar}, f)}{P(\text{Ar}, l)}$$

$$\text{d'où } \Delta_{\text{mix}} G = -RT (n_{\text{N}_2} + n_{\text{Ar}}) \ln 2 = -18,9 \text{ kJ}$$

Enfin, l'entropie de mélange s'obtient par

$$\Delta_{\text{mix}} S = - \left( \frac{\partial \Delta_{\text{mix}} G}{\partial T} \right)_P$$

$$\text{Ainsi, } \Delta_{\text{mix}} S = -R (n_{\text{N}_2} + n_{\text{Ar}}) \ln 2 = 63,4 \text{ J.K}^{-1}$$

On vérifie aisément la cohérence des résultats avec la relation  $\Delta_{\text{mix}} G = \Delta_{\text{mix}} H - T \Delta_{\text{mix}} S$  !

- Le benzène B correspond au noyau aromatique  $\text{C}_6\text{H}_6$  (aussi noté  $\phi$ ) et le toluène T est  $\phi - \text{CH}_3$  (écrivez les formules de LEWIS associées. ...).

Avant le mélange, on a  $\mu(\text{B}, l) = \mu^0(\text{B})$  et  $\mu(\text{T}, l) = \mu^0(\text{T})$  (états standards). Après le mélange, avec les fractions molaires  $x_B = 0,6$  et  $x_T = 0,4$  (cf  $M_B = 78 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M_T = 92 \text{ g.mol}^{-1}$ ), on a

$$\mu(\text{B}, f) = \mu^0(\text{B}) + RT \ln x_B$$

et

$$\mu(\text{T}, f) = \mu^0(\text{T}) + RT \ln x_T$$

$$\text{Alors, } \Delta_{\text{mix}} G = RT (n_B \ln x_B + n_T \ln x_T) = -8,34 \text{ kJ}$$

Par dérivation comme à la question précédente, on déduit

$$\Delta_{\text{mix}} S = R (n_B \ln x_B + n_T \ln x_T) = 28 \text{ J.K}^{-1}$$

L'entropie de mélange est strictement positive, comme à la question précédente, car l'évolution du système isolé est irréversible.

Enfin, on trouve via la relation  $\Delta_{\text{mix}} H = \Delta_{\text{mix}} G + T \Delta_{\text{mix}} S$  :

$$\Delta_{\text{mix}} H = 0$$

Ce résultat était prévisible puisque dans une solution idéale,  $H_m = H_m^*$ .

**Corr. 4 Partage d'un soluté entre deux solvants**

- À l'équilibre du soluté entre les solutions, on a l'égalité des potentiels chimiques :

$$\mu(A)_e = \mu(A)_b$$

- Comme vu en cours, on a

$$\mu(A)_e = \mu_{c,\infty}^0(A)_e(T) + RT \ln C(A)_e$$

et

$$\mu(A)_b = \mu_{c,\infty}^0(A)_b(T) + RT \ln C(A)_b$$

- Avec les deux questions précédentes, on aboutit très facilement à

$$k = \frac{C(A)_b}{C(A)_e} = \exp \left( \frac{\mu_{c,\infty}^0(A)_e(T) - \mu_{c,\infty}^0(A)_b(T)}{RT} \right)$$

- On obtient  $k = 0,696$ .

- Avec l'expression de  $k$  de la question 3, on obtient  $\mu_{c,\infty}^0(A)_e - \mu_{c,\infty}^0(A)_b = -898 \text{ J.mol}^{-1}$  à 298 K.

**Corr. 5 Pression osmotique**

- Le **solvant** étant plus concentré à gauche qu'à droite, il tend à diffuser vers la solution (irréversibilité) et, pour l'en empêcher, on doit imposer effectivement  $p' > p$ . Ce raisonnement ne peut être effectué avec le soluté pour lequel la membrane n'est pas perméable !

- Le potentiel chimique dépend peu de la pression *pour les phases condensées* mais ici, l'exercice traite précisément de cette dépendance en pression : **on doit en tenir compte !** Le solvant (pas le soluté !) est en équilibre dans les deux compartiments communiquants pour lui. On écrit par conséquent l'égalité de ses potentiels chimiques en prenant la référence pour le solvant pur (solution supposée diluée idéale) :

$$\mu_{\text{solvant pur}}(T, p) = \mu_{\text{solvant pur}}(T, p') + RT \ln x$$

où  $x = \frac{n_{\text{solvant}}}{n_{\text{solvant}} + n_{\text{soluté}}}$  est la fraction molaire du solvant.

Or,

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial p} \right) = V_m \simeq V^*$$

L'approximation au volume molaire du solvant pur est correcte car la solution est assez diluée. L'intégration de la relation précédente avec  $V^*$  constant conduit à

$$\mu_{\text{solvant pur}}(T, p) = \mu_{\text{solvant pur}}(T, p') + V^*(p - p')$$

En identifiant avec la première égalité, on tire

$$V^*(p - p') = -RT \ln \left[ 1 + \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}} \right]$$

La solution étant assez diluée, on en déduit que

$$V^*(p - p') \simeq -RT \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}}}$$

Toujours parce que la solution est assez diluée, on peut dire que la concentration est  $C \simeq \frac{n_{\text{soluté}}}{n_{\text{solvant}} V^*}$ , d'où le résultat final

$$\Pi = RTC$$

On remarque que le résultat ressemble à une loi de gaz parfait. Cela vient du fait que le soluté est en solution diluée idéale. ...

- Puisque  $C = m/M$ , on a  $M = \frac{mRT}{\Pi}$ , soit

$$M = 197 \text{ g.mol}^{-1}$$

- On a  $C = \frac{\Pi}{RT} = 0,275 \text{ mol.L}^{-1}$  et la solution contient  $\frac{8,2}{23+35,5} = 0,14 \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure de sodium, c'est-à-dire environ  $C/2$  ! Ceci est cohérent puisque NaCl donne *deux* ions ( $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ ) et C désigne le total de la concentration des solutés.

**Corr. 6 Potentiel électrochimique**

On reprend la démonstration du cours, mais en tenant ici compte de l'existence du potentiel électrostatique  $\Phi$  (pas noté  $V$  car  $V$  est le volume...). Le premier principe s'écrit  $\Delta U = W_P + W_{\text{autre}} + Q$ . Pour une seule charge  $q$ , on a (cf électrostatique)  $W_{\text{autre}} = -\Delta E_p = -\Delta(q\Phi)$ . Mais ici, il y a une quantité de matière  $n_i$  de l'espèce  $A_i$  (attention  $n_i$  n'est pas la densité particulaire comme en électromagnétisme !), de charge  $q_i$  et de nombre de charge  $z_i = q_i/e$ . La charge totale des  $A_i$  est donc  $\mathcal{Q}_i = Fn_i z_i$ . Ainsi  $W_{\text{autre}} = -\Delta E_p = -\Delta(\sum_i Fn_i z_i \Phi)$ .

Le second principe donne (cf cours) :  $Q = \Delta(T_e S) - T_e S_{\text{cr}}$ , et la combinaison des deux principes donne

$$\Delta[U + P_e V - T_e S + \sum_i (Fn_i z_i \Phi)] \leq 0.$$

En supposant équilibre mécanique et thermique dans l'état initial et dans l'état final, on trouve que  $\Delta \hat{G} \leq 0$ , avec  $\hat{G} = U + PV - TS + \sum_i (Fn_i z_i \Phi) = G + \sum_i (Fn_i z_i \Phi)$ .

Le potentiel électrochimique  $\hat{\mu}_i$  s'écrit donc

$$\hat{\mu}_i = \left( \frac{\partial \hat{G}}{\partial n_i} \right)_{T, P, \Phi, n_{j \neq i}}, \text{ ce qui donne : } \hat{\mu}_i = \mu_i + Fz_i \Phi.$$

**Corr. 7 Enthalpie molaire d'une solution idéale**

Pour une solution idéale,  $\mu_i(T, x_i) = \mu_i^0(T) + RT \ln x_i$ . On a donc, en dérivant par rapport à T à  $x_i$  fixé, cette équation divisée par T

$$\frac{\partial (\mu_i/T)}{\partial T} = \frac{d(\mu_i^0(T)/T)}{dT}$$

La relation de GIBBS-HELMHOLTZ, appliquée aux deux membres, donne alors

$$-H_{m,i}(T, x_i)/T^2 = -H_{m,i}^0(T, x_i)/T^2$$

soit

$$H_{m,i}(T, x_i) = H_{m,i}^0(T, x_i)$$

**Corr. 8 Formule de CLAPEYRON**

- Étant donné que  $G = \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i$ .

Ceci combiné avec l'identité thermodynamique

$dG = -SdT + VdP + \sum_i \mu_i dn_i$  fournit bien la relation de GIBBS-DUHEM. Pour un corps pur monophasé, cette relation s'écrit  $nd\mu^* = -SdT + VdP$ , i.e. aussi

$$d\mu^* = -S_m^* dT + V_m^* dP$$

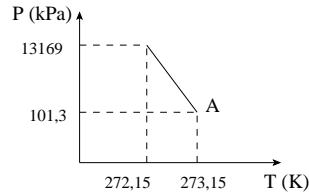
- Dans un équilibre liquide-vapeur d'un corps pur, chaque phase est un corps pur monophasé. La condition d'équilibre  $\mu_l^*(T, P) = \mu_g^*(T, P)$  donne par différentiation  $d\mu_l^*(T, P) = d\mu_g^*(T, P)$  soit, avec le résultat de la question précédente :  $-S_{m,l}^* dT + V_{m,l}^* dP = -S_{m,g}^* dT + V_{m,g}^* dP$ , ce qui donne bien la relation de CLAUSIUS-CLAPEYRON.

La deuxième forme de cette relation vient de la relation  $\Delta_{\text{vap}} H = T \Delta_{\text{vap}} S$ , qui s'écrit aussi avec les grandeurs molaires  $\Delta_{\text{vap}} H_m = T \Delta_{\text{vap}} S_{m,i}$  soit  $H_{m,g}^* - H_{m,l}^* = T(S_{m,g}^* - S_{m,l}^*)$ . Lors d'une transition entre une phase  $\alpha$  et une phase  $\beta$ , il suffit de remplacer les indices  $l$  par  $\alpha$  et les indices  $g$  par  $\beta$ .

- Entre  $-1^\circ \text{C}$  et  $0^\circ \text{C}$ , on assimile la courbe de fusion à un segment de droite de pente (en unités SI) :

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{éq}_{s=1}} = \frac{13169 - 101,3}{-1} 10^3 = -13,07,10^6 \text{ Pa.K}^{-1}$$

(la glace fond à 0 °C sous une atmosphère 1 atm = 1,013 bar, pas sous un bar...).



La formule de Clapeyron au point A s'écrit (avec des grandeurs massiques)

$$\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C}) = T_A (v_l - v_s) \left(\frac{dP}{dT}\right)_A$$

On en déduit la masse volumique de la glace  $\rho_s$  via

$$v_s = \frac{1}{\rho_s} = v_l - \frac{\Delta h_{\text{fus}}(0^\circ\text{C})}{T_A \left(\frac{dP}{dT}\right)_A}$$

d'où

$$\rho_s = 914 \text{ kg.m}^{-3}$$

### Corr. 9 Variétés allotropiques du soufre

On cherche d'abord la variété stable à 25 °C et sous la pression standard. Il s'agit de celle pour laquelle le potentiel chimique standard est le plus bas à 25 °C. Puisqu'on sait que

$$d\mu = V_m dP - S_m dT$$

$$\text{on déduit } \left(\frac{\partial(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0)}{\partial T}\right)_P = S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha)$$

On intègre cette relation à pression  $P^0$  fixée et pour T variant de 95,5 °C à 25 °C :

$$(\mu_\alpha^0 - \mu_\beta^0)_{25^\circ\text{C}} - 0 = [S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha)] [25 - 95,5]$$

De cette relation, on en déduit que  $\mu_\alpha^0 < \mu_\beta^0$  à 25 °C. Dans ces conditions, la variété  $\alpha$  du soufre est la plus stable.

Ensuite, pour obtenir la variation de température demandée, il y a deux méthodes possibles.

— Soit on applique la formule de CLAPEYRON (mais qui est HP...):

$$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{\text{éq}} = \frac{L_{\alpha \rightarrow \beta}}{T(V_{m,\beta} - V_{m,\alpha})} = \frac{S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha)}{V_{m,\beta} - V_{m,\alpha}}$$

— Soit on écrit le long de la courbe d'équilibre des phases que  $d(\mu_\alpha - \mu_\beta) = 0$ , soit

$$[V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha)] dP - [S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha)] dT = 0$$

Dans les deux cas, on aboutit au même résultat intégré (vu les indépendances en température précisées dans l'énoncé):

$$\Delta T \simeq \frac{V_m(S_\beta) - V_m(S_\alpha)}{S_m(S_\beta) - S_m(S_\alpha)} \Delta P = 0,1 \text{ K}$$

Attention dans l'application numérique à bien utiliser les unités SI (volumes massiques en  $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  et pression en Pa).

### Corr. 10 Mesure de masse molaire par ébullioscopie

1. La solution étant diluée, le benzène (solvant) a le comportement d'un constituant d'une solution idéale, et donc (on ne met aucun indice ou exposant pour le benzène):  $\mu_{\text{liq}} =$

$$\mu_{\text{liq}}^0(T) + RT \ln(x_{\text{liq}}). \text{ Or } x_{\text{liq}} = 1 - x_A, \text{ donc } \mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T) + RT \ln(1 - x_A).$$

Sachant que la solution est diluée, ie  $x_A \ll 1$ , on écrit  $\ln(1 - x_A) \simeq -x_A$ , d'où  $\mu_{\text{liq}} = \mu_{\text{liq}}^0(T) - RTx_A$ . Remarque: si on écrit  $x_{\text{liq}} \simeq 1$ ,  $x_A$  disparaît, ce qui est visiblement une mauvaise idée, vu la formule qu'on doit démontrer en 2.

Dans la phase vapeur, si on admet un comportement de gaz

$$\text{parfait, on peut écrire } \mu_{\text{vap}} = \mu_{\text{vap}}^0(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^0}\right), \text{ où } P \text{ est}$$

la pression partielle du benzène. Etant donné que le soluté Q est en faible quantité dans la phase liquide, et sachant qu'il est peu volatil, sa pression partielle  $P_A$  en phase vapeur est négligeable. Ainsi, la pression partielle du benzène est quasiment

$$\text{égale à } P^0, \text{ et on a } \mu_{\text{vap}} \simeq \mu_{\text{vap}}^0(T).$$

La condition d'équilibre du benzène entre les deux phases est celle de l'égalité entre les potentiels chimiques dans la phase liquide et dans la phase vapeur, ie  $\mu_{\text{liq}}^0(T) - RTx_A = \mu_{\text{vap}}^0(T)$ ,

$$\text{soit aussi } x_A = \frac{\mu_{\text{liq}}^0(T) - \mu_{\text{vap}}^0(T)}{RT}.$$

2. La relation de GIBBS-HELMHOLTZ nous donne:

$$\begin{aligned} \bullet \frac{\partial(\mu_{\text{vap}}^0(T)/T)}{\partial T} &= -\frac{H_{\text{m,vap}}^0}{T^2} \\ \bullet \frac{\partial(\mu_{\text{liq}}^0(T)/T)}{\partial T} &= -\frac{H_{\text{m,liq}}^0}{T^2} \end{aligned}$$

On en déduit que

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\mu_{\text{liq}}^0(T) - \mu_{\text{vap}}^0(T)}{T} \right) = \frac{H_{\text{m,vap}}^0 - H_{\text{m,liq}}^0}{T^2} = \frac{L_V^0}{T^2} = \frac{L_V}{T^2} \text{ (cf}$$

les notations de l'énoncé). On intègre ensuite cette relation entre  $T_0$  et T, en supposant  $L_V$  indépendante de la température sur l'intervalle  $[T_0, T]$  petit (cf les valeurs données dans l'énoncé). On obtient alors,

$$\frac{\mu_{\text{liq}}^0(T) - \mu_{\text{vap}}^0(T)}{T} = \frac{\mu_{\text{liq}}^0(T_0) - \mu_{\text{vap}}^0(T_0)}{T_0} + L_V \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right).$$

Or, à  $T_0$   $\mu_{\text{liq}}^0(T_0) = \mu_{\text{vap}}^0(T_0)$  puisque c'est la condition d'équilibre du benzène

pur entre phase liquide et phase vapeur. De plus,  $\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} =$

$$\frac{T - T_0}{TT_0} \simeq \frac{T - T_0}{T_0^2} \text{ car } T \simeq T_0, \text{ et au final on trouve donc}$$

$$\frac{\mu_{\text{liq}}^0(T) - \mu_{\text{vap}}^0(T)}{T} \simeq L_V \frac{T - T_0}{T_0^2}, \text{ ce qui fournit bien la relation}$$

$$\text{annoncée dans l'énoncé, à savoir } x_A = L_V \frac{T - T_0}{RT_0^2}.$$

3. Sachant que

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n} = \frac{11,5/M_A}{11,5/M_A + 100/(6 \cdot (12 + 1))}$$

(la formule du benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  doit être connue), et que

$$x_A = 31,0 \cdot 10^3 \frac{355 - 353,2}{8,31 \cdot 353,2^2} \simeq 5,4 \cdot 10^{-2}, \text{ la masse molaire } M_A$$

est facilement calculable. On trouve  $M_A = 158 \text{ g.mol}^{-1}$ .