

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Les applications du cours

Ex 1

$$1. \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, \mu_i} = V_{m,i}^* = \frac{V}{n} = \frac{m}{c} \times \frac{M}{m} = \frac{M}{c}$$

$$d\mu_i^* = \frac{M}{c} dP \Rightarrow \Delta \mu_i^* = \frac{M}{c} \Delta P = \frac{32 \times 10^{-3} \times 10^5}{0,79 \times 10^6} = 4,0 \times 10^{-3} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$2. \left(\frac{\partial \mu_i^*}{\partial P} \right)_{T, \mu_i} = V_{m,i}^* = \frac{RT}{P}$$

$$d\mu_i^* = \frac{RT}{P} dP \Rightarrow \Delta \mu_i^* = RT \ln \left(\frac{P + \Delta P}{P^0} \right) = 8,314 \times 298 \ln \left(\frac{1 + 10^{-3}}{1} \right) = 2,5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

3. facteur 600 entre les 2 $\rightarrow$ P a une influence $\oplus$ importante sur les constituants à l'état gazeux

Ex 2

$\mu_{H_2O(l)}(T, P) \approx \mu_{H_2O(l)}^0(T, P)$ car l'eau est le solvant

Deux solutés : $\text{Na}^+(\text{aq})$ et $\text{Cl}^-(\text{aq})$

$$\mu_{\text{Na}^+(\text{aq})}(T, P) = \mu_{\text{Na}^+(\text{aq})}^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{Na}^+]}{c^0} \right)$$

$$\mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})}(T, P) = \mu_{\text{Cl}^-(\text{aq})}^{\circ, \infty}(T) + RT \ln \left(\frac{[\text{Cl}^-]}{c^0} \right)$$

N°

.../...

Ex 3

$$1. \quad a_{\text{Fe(s)}}(298\text{ K}, 1\text{ bar}) = 1$$

$$2. \quad \left(\frac{\partial \mu_{\text{Fe(s)}}}{\partial P} \right)_{T, n_i} = V_{m,i}^* = \frac{M}{\rho}$$

$$\mu_{\text{Fe(s)}}(298\text{ K}, P) = \mu_{\text{Fe(s)}}^{\circ}(298\text{ K}) + \underbrace{V_{m,i}^* (P - P^{\circ})}_{RT \ln(a_{\text{Fe(s)}}(298\text{ K}, P))}$$

$$\Rightarrow RT \ln(a_{\text{Fe(s)}}(298\text{ K}, P)) = \frac{M}{\rho} (P - P^{\circ})$$

$$\Leftrightarrow a_{\text{Fe(s)}}(298\text{ K}, P) = e^{\frac{M(P - P^{\circ})}{\rho \times RT}}$$

$$= 1,0026$$

étant très faible (0,3%) $\Rightarrow P$ a peu d'influence sur l'activité d'un solide

Ex 4

$$1. \quad \mu_{\text{H}_2\text{O(g)}} = \mu_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P^{\circ}}\right) = \mu_{\text{H}_2\text{O(g)}}^{\circ} + RT \ln\left(x_{\text{H}_2\text{O}} \frac{P}{P^{\circ}}\right)$$

$$2. \quad \mu_{\text{Ed(l)}} = \mu_{\text{Ed(l)}}^{\circ} \quad (\text{solvant})$$

$$3. \quad \mu_{\text{Ab}}^{\text{aq}} = \mu_{\text{Ab}}^{\circ, \text{aq}} + RT \ln\left(\frac{[\text{Ab}]^{\text{aq}}}{C^{\circ}}\right) \quad \text{phase aqueuse}$$

$$\mu_{\text{Ab}}^{\text{org}} = \mu_{\text{Ab}}^{\circ, \text{org}} + RT \ln\left(\frac{[\text{Ab}]^{\text{org}}}{C^{\circ}}\right) \quad \text{phase organique}$$

$$4. \quad \mu_{\text{G(s)}} = \mu_{\text{G(s)}}^{\circ}(-6^{\circ}\text{C})$$

S'entraîner

Ex 1

$$1. \quad \mu_{\text{SO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P_{\text{SO}_2(\text{g})}}{P^{\circ}}\right)$$

$$2. \quad \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ, \text{aq}} + RT \ln\left(\frac{C_{\text{SO}_2(\text{aq})}}{C^{\circ}}\right)$$

$$3. \quad \text{A l'équilibre} \quad \mu_{\text{SO}_2(\text{g})} = \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}$$

$$\Leftrightarrow \mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ, \text{aq}} = \mu_{\text{SO}_2(\text{g})}^{\circ} + RT \ln\left(\frac{P_{\text{SO}_2(\text{g})} C^{\circ}}{C_{\text{SO}_2(\text{aq})} P^{\circ}}\right)$$

$$C_{\text{SO}_2(\text{aq})} = \frac{n_{\text{SO}_2(\text{aq})}}{V} = \frac{P V_{\text{SO}_2}}{V RT} = \frac{10^5 \times 35 \times 10^{-3}}{1 \times 8,314 \times 298} = 1,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

N°

.../...

$$\mu_{\text{SO}_2(\text{aq})}^{\circ} = -300,1 \times 10^3 + 8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1 \times 1}{1,4 \times 1} \right)$$

$$= -300,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Ex 2

1.

$$\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = \mu_{\text{I}_2(\text{s})}^{\circ}$$

$$\mu_{\text{I}_2(\text{aq})} = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{I}_2(\text{aq})]}{c^{\circ}} \right)$$

A l'équilibre $\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = \mu_{\text{I}_2(\text{aq})} = 0$

$$\Rightarrow \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ} = -RT \ln \left(\frac{S}{c^{\circ}} \right) = -8,314 \times 298 \times \ln \left(\frac{1,36 \times 10^{-3}}{1} \right)$$

$$= -16,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.

$$\text{I}_2(\text{org}) = \text{I}_2(\text{aq})$$

$$P = \frac{x_{\text{I}_2(\text{aq})}}{x_{\text{I}_2(\text{org})}} = \frac{n_{\text{I}_2(\text{aq})}/n_{\text{I}_2}}{n_{\text{I}_2(\text{org})}/n_{\text{I}_2}} = \frac{n_{\text{I}_2(\text{aq})}}{n_{\text{I}_2(\text{org})}} = \frac{[\text{I}_2(\text{aq})]}{[\text{I}_2(\text{org})]}$$

A l'équilibre $\mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{I}_2(\text{aq})]}{c^{\circ}} \right) = \mu_{\text{I}_2(\text{org})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[\text{I}_2(\text{org})]}{c^{\circ}} \right)$

$$P = e^{\frac{\mu_{\text{I}_2(\text{org})}^{\circ} - \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ}}{RT}}$$

3.

$$\text{I}_2(\text{s}) = \text{I}_2(\text{org})$$

A l'équilibre $\mu_{\text{I}_2(\text{s})} = \mu_{\text{I}_2(\text{org})} = 0$

$$\Rightarrow \mu_{\text{I}_2(\text{org})}^{\circ} + RT \ln \left(\frac{S'}{c^{\circ}} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \mu_{\text{I}_2(\text{aq})}^{\circ} + RT \ln(P) + RT \ln \left(\frac{S'}{c^{\circ}} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow -RT \ln \left(\frac{S}{c^{\circ}} \right) + RT \ln(P) + RT \ln \left(\frac{S'}{c^{\circ}} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow \ln \left(P \times \frac{S'}{c^{\circ}} \times \frac{c^{\circ}}{S} \right) = 0$$

$$\Leftrightarrow S' = \frac{S}{P} = \frac{S \times [\text{I}_2(\text{org})]}{[\text{I}_2(\text{aq})]} = 118,4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\approx 0,12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

4. I_2 est apolaire et aprotique mais polarisable

(+ d'affinité avec CCl₄ apolaire et aprotique qu'avec l'eau

N°

.../...

Ex3

$$1. \quad \mu_g = \mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right)$$

$$\mu_s = \mu_s^0$$

avec μ^0 potentiel chimique standard de l'EC pure

$$2. \quad H = U + PV$$

$$G = H - TS$$

$$dS = \delta S_{\text{ech.}} + \delta S_{\text{créé}}$$

$$dU = \delta W + \delta Q$$

$$dG = dH - TdS - SdT = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= \delta W + \delta Q + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$= -PdV + \delta Q + PdV + VdP - T\delta S_{\text{créé}} - T\delta S_{\text{ech.}} - SdT$$

$$= \delta Q + VdP - T\delta S_{\text{créé}} - \cancel{\frac{T\delta S_{\text{ech.}}}{T}} - SdT$$

$$= VdP - SdT - T\delta S_{\text{créé}}$$

$$= VdP - SdT + \sum_i \mu_i dn_i$$

$$\Rightarrow \sum_i \mu_i dn_i = -T\delta S_{\text{créé}}$$

$$3. \quad 2^{\text{e}} \text{ principe } \delta S_{\text{créé}} \geq 0 \quad \text{donc} \quad \sum_i \mu_i dn_i \leq 0 \quad (\text{CES})$$

$$\Rightarrow \mu_g dn_g + \mu_s dn_s \leq 0$$

$$\left[\mu_g^0 + RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right] dn_g + \mu_s^0 dn_s \leq 0$$

or ds l'évolution $dn_g = -dn_s$

$$\left[\mu_s^0 - \mu_g^0 - RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \right] dn_s \leq 0$$

la phase solide est $\oplus$ stable si $dn_s > 0$ (passage gaz $\rightarrow$ solide)

$$\Rightarrow \mu_s^0 - \mu_g^0 - RT \ln \left(\frac{P}{P^0} \right) \leq 0$$

$$\Rightarrow \frac{\mu_s^0 - \mu_g^0}{RT} \leq \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\Rightarrow P \geq P^0 e^{\frac{\mu_s^0 - \mu_g^0}{RT}} \quad \text{avec} \quad P_{\text{sat}} = P^0 e^{\frac{\mu_s^0 - \mu_g^0}{RT}}$$

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

N°

.../...

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

$$4. \quad d\mu_i = \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T dP$$

$$= -S_{m,i} dT + V_{m,i} dP$$

A l'équilibre $d\mu_g = d\mu_s$

$$-S_{m,g} dT + V_{m,g} dP = -S_{m,s} dT + V_{m,s} dP$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{S_{m,g} - S_{m,s}}{V_{m,g} - V_{m,s}}$$

Transf^o réversible $\Rightarrow T\Delta S = \Delta_r H^\circ \Rightarrow \Delta S = \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{T}$

$V_{m,g} \gg V_{m,s} \Rightarrow V_{m,g} - V_{m,s} \approx V_{m,g}$

$$\Rightarrow \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{T V_{m,g}}$$

$$5. \quad \frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{T V_{m,g}} = \frac{\Delta_{sub} H^\circ \times P}{RT^2}$$

$$\Rightarrow \frac{dP}{P} = \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{R} \times \frac{1}{T^2} dT$$

en intégrant $\ln(P) - \ln(P^0) = -\frac{\Delta_{sub} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T} + \frac{1}{T^0} \right)$:

avec $A = \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{R}$
et $B = \ln(P^0) + \frac{\Delta_{sub} H^\circ}{RT}$

$$\ln(P) = -\frac{A}{T} + B$$

$$6. \quad P_{sat,\alpha} = P^0 e^{\frac{\mu_{s,\alpha}^0 - \mu_g^0}{RT}} \quad \text{et} \quad P_{sat,\beta} = P^0 e^{\frac{\mu_{s,\beta}^0 - \mu_g^0}{RT}}$$

Si $\mu_s \downarrow$, $P_{sat} \downarrow$; la forme la + stable à la + petit μ_s donc la + petite P_{sat} .

7. à $T = T_{tr}$ $P = P_{sat}$ pour les 2 formes

$$\Rightarrow -\frac{A_\alpha}{T_{tr}} + B_\alpha = -\frac{A_\beta}{T_{tr}} + B_\beta \Rightarrow T_{tr} = \frac{A_\beta - A_\alpha}{B_\beta - B_\alpha}$$

N°

.../...

Ex 4

1. État du constituant pur à $P = P^0$

$$2. \mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_{T, n_{j \neq i}} = V_{m,i}$$

$$3. \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + V_{m,i}^* (P - P^0) \quad \text{car } V_{m,i} \approx V_{m,i}^*$$

$$4. \mu_{i,s} = \mu_{i,s}^0(T)$$

$$5. \mu_i(T, P) = \mu_i^0(T) + V_{m,i} (P - P^0) + RT \ln x_i$$

mélange idéal = mélange où inter^o A/B $\Leftrightarrow$ A/A et B/B

6. on néglige l'influence de la pression

$$\mu_{P,P}(T, x_p) = \mu_{P,P}^0(T) + RT \ln(x_p)$$

$$7. \mu_{P,P}(T, x_p) = \mu_{P,s}$$

$$\mu_{P,P}^0(T) + RT \ln(x_p) = \mu_{P,s}^0$$

$$8. \Delta_{fus} G^0 = \mu_{P,P}^0 - \mu_{P,s}^0 = -RT \ln(x_p)$$

$$9. \frac{d \left(\frac{\Delta_{fus} G^0}{T} \right)}{dT} = -R \frac{d \ln(x_p)}{dT} = - \frac{\Delta_{fus} H^0}{T^2}$$

$$\Rightarrow \frac{d \ln(x_p)}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H^0}{RT^2}$$

$$10. \int_{x_p T_{fus}}^{x_p T} d \ln(x_p) = \frac{\Delta_{fus} H^0}{R} \int_{T_{fus}}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln(x_p) - \ln(1) = - \frac{\Delta_{fus} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right)$$

$$\Rightarrow x_p = e^{\frac{\Delta_{fus} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_{fus}} - \frac{1}{T} \right)}$$

11. valeur importante, cohérent avec solvant et soluté polaires.

Ex 5

1. $\mu_{C(g)}^0 < \mu_{C(d)}^0 \Rightarrow$ forme graphitée la plus stable

2. A l'équilibre $\mu_{C(g)} = \mu_{C(d)}$ à T_{amb} .

$$\Leftrightarrow \mu_{C(g)}^0 + V_{m,C(g)}^0 (P - P^0) = \mu_{C(d)}^0 + V_{m,C(d)}^0 (P - P^0)$$

$$\Leftrightarrow P = \frac{\mu_{C(g)}^0 - \mu_{C(d)}^0}{V_{m,d}^0 - V_{m,g}^0} + P^0$$

$$= \frac{-2,9 \times 10^3}{(3,4 - 5,5) \times 10^{-6}} + 10^5$$

$$= 1,38 \times 10^9 \text{ Pa}$$

$$= 13,8 \times 10^3 \text{ bar}$$

$$3. \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial T} = -S_{m,i}^0 \Rightarrow d\mu_i = -S_{m,i}^0 dT$$

$$\int_{T_a}^T d\mu_i = -S_{m,i}^0 \int_{T_a}^T dT$$

Si $S_{m,i}^0$ indep de T $\mu_i(T) = \mu_i(T_a) - S_{m,i}^0 (T - T_a)$

$$4. \quad T = T_a + \frac{\mu_d^0(T_a) - \mu_g^0(T_a)}{S_{m,d}^0 - S_{m,g}^0} = 298 + \frac{2,9 \times 10^3}{(2,4 - 5,5)} = -637 \text{ K}$$

valeur impossible $\Rightarrow$ diamant à 1 bar est état métastable

Ex 6

1. Loi statique des fluides $\Delta P = \rho g h \Rightarrow h = \frac{\Delta P}{\rho g} = \frac{1013 \times 10^2}{13,5 \times 10^3 \times 9,81}$

$$= 0,765 \text{ m}$$

$$= 765 \text{ mm}$$

2. Equilibre Piquet/gaz pour Hg

$$\Rightarrow \mu_{Hg(l)} = \mu_{Hg(g)}$$

$$\Leftrightarrow \mu_{Hg(l)}^0 = \mu_{Hg(g)}^0 + RT \ln \frac{P}{P^0}$$

$$\Leftrightarrow P = P^0 e^{\frac{\mu_{Hg(l)}^0 - \mu_{Hg(g)}^0}{RT}}$$

$$= 10^5 e^{\frac{0 - 3,18 \times 10^3}{8,314 \times 298}}$$

$$= 0,3 \text{ Pa}$$

N°

.../...

$$3. \Delta P' = \rho g \Delta z \Rightarrow \Delta z = \frac{\Delta P'}{\rho g} = \frac{10^5 \times 10^2 - 0,3}{13,5 \times 10^3 \times 9,81} = 765 \text{ mm}$$

on fait $0,766904 \text{ m}$ et $0,764904 \text{ m} \Rightarrow$ écart de $3 \mu\text{m}$

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

Approfondir

Ex 1

L'eau pure bout à $373,15 \text{ K} = T_1 \Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ$

dans l'eau de mer (sol[°] de NaCl) $x_{\text{H}_2\text{O}(l)} \neq 1$

cette eau bout à $T_1 \Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}(P, T_1) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}(P, T_1)$

eau de mer = mélange idéal $\Rightarrow \mu_{\text{H}_2\text{O}(l)}^\circ(T_1) + RT \ln(x_{\text{H}_2\text{O}}) = \mu_{\text{H}_2\text{O}(g)}^\circ(T_1) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$

$$\begin{aligned} \Rightarrow P &= x_{\text{H}_2\text{O}} \times P^\circ = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{Na}^+} + n_{\text{Cl}^-}} \times P^\circ \\ &= \frac{n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} + 2 \times n_{\text{NaCl}} \times M_{\text{NaCl}}} \times P^\circ \\ &= \frac{1000 / 18}{1000 / 18 + (2 \times 35) / 58,5} \times 1 \\ &= 0,979 \text{ bar} \end{aligned}$$

Ex 2

1. Ils sont énantiomères, ils ont les m^êm propriétés chimiques donc m^êm μ^0

2. $(S) \rightleftharpoons (R)$

n_0 0

$n_0 - \xi$ ξ

$$\Delta G = \mu_R - \mu_S = \mu_R^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{n_0} \right) - \mu_S^0 + RT \ln \left(\frac{n_0 - \xi}{n_0} \right)$$
$$= RT \ln \left(\frac{\xi}{n_0 - \xi} \right)$$

ΔG de départ $= -\infty$ ($\ln(0)$)

ΔG à l'équilibre $= 0 \Rightarrow$ évolution du système

$$\Delta G = 0 \Leftrightarrow \frac{\xi}{n_0 - \xi} = 1 \Leftrightarrow 2\xi = n_0 \Leftrightarrow \xi = \frac{n_0}{2} = 0,5$$

3. G est minimum pour $\xi = 0,5$

4. $G = n_S \mu_S + n_R \mu_R$ d'après Euler

$$G_{\text{init}} = n_S \mu_S^0 = n_0 \mu_S^0$$

$$G_{\text{final}} = (n_0 - \xi) \left[\mu_S^0 + RT \ln \left(\frac{n_0 - \xi}{n_0} \right) \right] + \xi \left[\mu_R^0 + RT \ln \left(\frac{\xi}{n_0} \right) \right]$$

$$\Delta G = (n_0 - \xi) RT \ln \left(\frac{n_0 - \xi}{n_0} \right) + \xi RT \ln \left(\frac{\xi}{n_0} \right)$$
$$= \frac{n_0}{2} RT \left(\ln \left(\frac{1}{2} \right) + \ln \left(\frac{1}{2} \right) \right) = n_0 RT \ln \left(\frac{1}{2} \right)$$

N°

.../...

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

$$5. \quad \Delta S = - \frac{\partial \Delta G}{\partial T} = - n_0 R \ln \left(\frac{1}{2} \right)$$

$\Delta S > 0 \rightarrow$ le désordre moléculaire $\uparrow$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \Rightarrow \Delta H = 0 \rightarrow \text{mélange idéal}$$

car $H_{\text{EC-seules}} = H_{\text{EC-mélangées}}$

6. force motrice de nature entropique

Ex 3

$$\pi V = n_s R T \Leftrightarrow p g h V = \frac{n_s R T}{M_s}$$

$$\Leftrightarrow M_s = \frac{n_s R T}{p g h V}$$

$$= \frac{10^{-2} \times 8,314 \times 293}{1000 \times 9,81 \times 0,041 \times 10^{-3}}$$

$$= \underline{60,6 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$