

PC* 2023 / 2024

Bellevue

Devoir à rendre le 9 Octobre -Eléments de correction

Exercice 1 Mines -Ponts , PC , 2019

Q1. Pour un gaz parfait pur , le potentiel chimique s'exprime selon

$$\mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

μ_g° ; potentiel standard : potentiel chimique du gaz parfait pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Pour une espèce solide pure , en négligeant l'influence de la pression :

$$\mu_s(T, P) \approx \mu_s^\circ(T)$$

μ_s° ; potentiel standard : potentiel chimique de l'espèce solide pur sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

Q2 Par définition l'enthalpie libre s'exprime selon $G = H - TS$.

Pour une évolution élémentaire $dG = dH - T dS - SdT$

Par ailleurs $H = U + PV$, d'où $dH = dU + PdV + V dP$

D'après le premier principe : $dU = \delta W + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{utile}} + \delta Q$

D'où $dG = -P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{utile}} + \delta Q + PdV + VdP - T dS - SdT$

D'après le deuxième principe $dS = \delta S_{\text{cr}} + \delta S_{\text{éch}}$ et le système étant en équilibre thermique , on a $\delta Q = T\delta S_{\text{éch}}$

Le système état en équilibre mécanique , on a $P = P_{\text{ext}}$

Enfin en l'absence de travail utile , on obtient :

$$dG = (-PdV + T\delta S_{\text{éch}} + PdV + V dP) - T(\delta S_{\text{éch}} + \delta S_{\text{cr}}) - S dT$$

$$dG = VdP - S dT - T \delta S_{\text{cr}}$$

Par ailleurs pour un système dont la composition peut varier l'identité thermodynamique relative à la fonction enthalpie libre s'écrit $dG = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

Par identification des 2 expressions : $VdP - S dT - T \delta S_{\text{cr}} = -SdT + VdP + \sum \mu_i dn_i$

Soit $\sum \mu_i dn_i = -T \delta S_{\text{cr}}$.

Rapport :

Question 30. Pour répondre à cette question, il fallait utiliser le premier principe de la thermodynamique :

$$dU = \delta W_p + \underbrace{\delta W'}_{=0} + \delta Q = -P_{\text{ext}}dV + \delta Q \text{ ainsi que le deuxième principe de la}$$

thermodynamique : $dS = \delta S_e + \delta S_c = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}} + \delta S_c$. Comme précisé dans l'énoncé, le système étudié est en équilibre thermique et mécanique avec l'extérieur, on pouvait donc écrire $P_{\text{ext}} = P$ et $T_{\text{ext}} = T$. La principale erreur commise dans cette question a été d'écrire directement $dU = -PdV + \delta Q$ et $dS = \frac{\delta Q}{T} + \delta S_c$ sans justification. ←

Q3. La condition d'évolution est donnée par le second principe $\delta S_{\text{cr}} > 0$ (transformation irréversible) .

D'après la relation établie à la question précédente , cette condition peut se récrire : $\sum \mu_i dn_i < 0$.

Il suffit alors de développer l'expression de $\sum \mu_i dn_i$ pour le système considéré à savoir un système constitué de caféine pure présente à l'état solide et à l'état gazeux (système constitué de 2 espèces physico-chimiques)

$$\sum \mu_i dn_i = \mu_s dn_s + \mu_g dn_g$$

De plus on a $dn_s = -dn_g$ d'où $\sum \mu_i dn_i = (\mu_s - \mu_g) dn_s$

1^{er} cas : $\mu_s > \mu_g$

$\sum \mu_i dn_i > 0$; l'évolution se fait dans le sens $dn_s < 0$, soit caféine (s) \rightarrow caféine (g)

2^{ème} cas : $\mu_s < \mu_g$

$\sum \mu_i dn_i < 0$; l'évolution se fait dans le sens $dn_s > 0$, soit caféine (g) \rightarrow caféine (s)

Conclusion : la caféine évolue vers l'état où son potentiel est le plus faible .

La pression de vapeur saturante est définie comme étant la pression pour laquelle l'équilibre est réalisée pour une température T ; elle vérifie alors :

$$\begin{aligned} \mu_g(T, P) &= \mu_s(T, P) \\ \text{soit } \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P^\circ}\right) &= \mu_s^\circ(T) \end{aligned}$$

Pour le système soumis à la pression P , le potentiel de la caféine gazeuse vérifie :

$$\mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

$$\text{Alors } P > P_{sat} \Rightarrow \mu_g(T, P) = \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) > \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{sat}}{P^\circ}\right) = \mu_s^\circ(T)$$

En d'autres termes , si $P > P_{sat}$, le potentiel de la caféine à l'état solide est plus faible qu'à l'état gazeux et donc la caféine évolue vers son état solide .

Q4. En se limitant à un développement limité au 1^{er} ordre ,

$$\mu(T + dT, P + dP) = \mu(T, P) + \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T dP$$

Compte tenu des relations rappelées donnant l'influence de la température et de la pression sur le potentiel chimique , on obtient :

$$\mu(T + dT, P + dP) = \mu(T, P) - SdT + vdP$$

On applique cette relation aussi bien pour l'état solide que pour l'état gazeux au point B :

$$\begin{aligned} \mu_s(T + dT, P + dP) &= \mu_g(T + dT, P + dP) \\ \mu_s(T, P) - S_s dT + v_s dP &= \mu_g(T, P) - S_g dT + v_g dP \end{aligned}$$

Or le point A est sur la courbe : $\mu_s(T, P) = \mu_g(T, P)$

D'où

$$\mu_s(\cancel{T}, P) - S_s dT + v_s dP = \mu_g(\cancel{T}, P) - S_g dT + v_g dP$$

$$(v_s - v_g) dP = (S_s - S_g) dT$$

D'autre part , la sublimation peut être modélisée par l'équation bilan : caféine_(s) \rightleftharpoons caféine_(g)

On a d'une part $\Delta_{sub} G = \Delta_{sub} H - T \Delta_{sub} S$ et par ailleurs $\Delta_{sub} G = \mu_g(T, P) - \mu_s(T, P)$. Si on se place au point A , l'équilibre entre les deux phases est bien réalisé , soit $\Delta_{sub} G = 0$ et donc $\Delta_{sub} H = T \Delta_{sub} S$.

Or $\Delta_{sub} S = (S_g - S_s)$, par conséquent

$$(v_s - v_g) dP = -\Delta_{sub} S dT = -\frac{\Delta_{sub} H}{T} dT$$

Ainsi

$$\frac{dP}{dT} = \frac{1}{T} \frac{\Delta_{sub} H}{v_g - v_s}$$

Enfin on peut faire l'approximation $v_s \ll v_g$, soit

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{1}{T} \frac{\Delta_{sub}H}{v_g}$$

Rapport

Question 32. Une erreur très fréquente a été d'exprimer « on néglige v_s devant v_g » par « $v_s = 0$ »

Question 33. Il n'était pas nécessaire d'utiliser $v_g = \frac{\partial \mu_g}{\partial P}$ pour montrer que $v_g = \frac{RT}{P}$!

Q5. Si on assimile la caféine gazeuse à un gaz parfait, on a $v_g = RT/P$, d'où

$$\frac{dP}{dT} \simeq \frac{1}{T} \frac{\Delta_{sub}H}{RT} P \quad \text{ou} \quad \frac{dP}{P} \simeq \frac{\Delta_{sub}H}{RT^2} dT$$

Si on suppose $\Delta_{fus}H$ indépendant de T , la primitivation (!) de la relation précédente s'écrit :

$$\ln P \simeq -\frac{\Delta_{sub}H}{RT} + cte$$

On retrouve l'expression de l'énoncé en posant

$$A = \frac{\Delta_{sub}H}{R}$$

Remarque : On peut regretter le manque de rigueur de la relation donnée dans l'énoncé : $\ln P$ n'est pas correct (valable si P est exprimé en bar ? en Pascal ?), il faudrait une grandeur sans dimension :

$$\ln\left(\frac{P}{P^\circ}\right) \dots$$

Q6. Conformément à ce qui a été vu plus haut, la forme la plus stable est celle dont le potentiel est le plus faible.

$$\begin{aligned} \mu_s^\circ(I) &= \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{satI}}{P^\circ}\right) \\ \mu_s^\circ(II) &= \mu_g^\circ(T) + RT \ln\left(\frac{P_{satII}}{P^\circ}\right) \end{aligned}$$

Le potentiel le plus faible est donc associé à la pression de vapeur la plus faible.

Q7. A la température de transition T_{tr} , on a $\mu_s^I(T_{tr}) = \mu_s^{II}(T_{tr})$

$$\text{Soit } \mu_g^\circ(T_{tr}) + RT_{tr} \ln\left(\frac{P_{satI}}{P^\circ}\right) = \mu_g^\circ(T_{tr}) + RT_{tr} \ln\left(\frac{P_{satII}}{P^\circ}\right) \quad \text{ou} \quad \ln\left(\frac{P_{satI}}{P^\circ}\right) = \ln\left(\frac{P_{satII}}{P^\circ}\right)$$

$$\text{Ainsi } -\frac{A_I}{T_{tr}} + B_I = -\frac{A_{II}}{T_{tr}} + B_{II} \quad \text{et}$$

$$T_{tr} = \frac{A_{II} - A_I}{B_{II} - B_I}$$

Q8. A partir des graphes fournis et de leurs modélisations, on détermine les valeurs des grandeurs A et B d'où

$$T_{tr} = 370 \text{ K} \quad \text{et} \quad \Delta_{sub}H(I) = 108,1 \text{ kJmol}^{-1} \quad \Delta_{sub}H(II) = 116,4 \text{ kJmol}^{-1}$$

Q9. La transition entre les deux formes peut être modélisée par caféine (II) \rightleftharpoons caféine (I)

Elle peut se décomposer selon



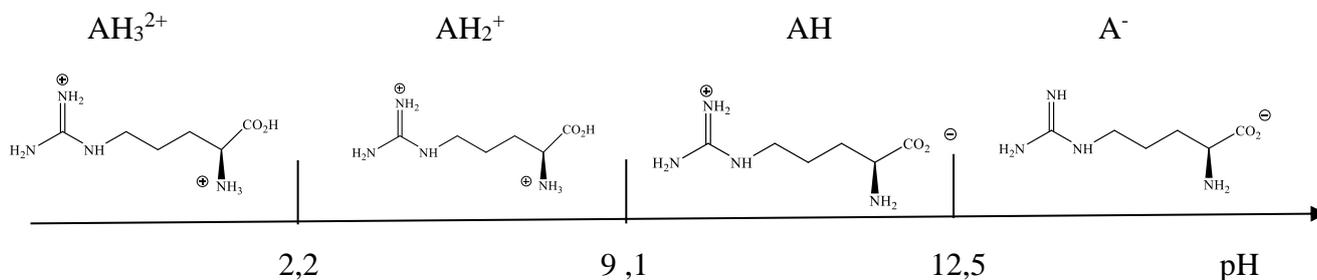
Ainsi, d'après la règle de Hess, l'enthalpie de transition peut s'exprimer selon

$$\Delta_{trs}H = \Delta_{sub}H(II) - \Delta_{sub}H(I) = 116,4 - 108,1$$

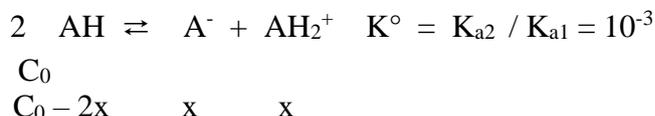
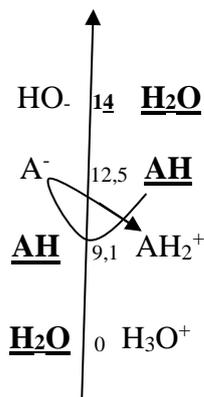
$$\Delta_{trs}H = 8,3 \text{ kJmol}^{-1}$$

Exercice 2 (ENS BCPST , 2018)

Q10. La forme représentée dans l'énoncé pour la L-arginine est la forme la plus basique .
D'autre part , l'extrémité droite de la molécule est à comparer à un acide α -aminé auquel on peut associer une espèce zwitterionique amphotère caractérisée par deux pK_a : 2,2 et 9,1 (cd DL1) . Ainsi , on peut proposer les différentes formes acide-base représentées ci-dessous :



Q12. On applique la méthode classique à partir de l'espèce zwitterionique demandée (AH) ; il s'agit d'une espèce amphotère .
On utilise les notations simplifiées indiquées ci-dessus :

① Recherche de la RP

En ne considérant que la RP , à l'équilibre : $[AH_2^+] = [A^-]$ et alors

$$K_{a1}K_{a2} = h^2 \frac{[A^-][AH]}{[AH][AH_2^+]} = h^2 \quad \text{on en déduit} \quad \boxed{\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{pKa1} + \text{pKa2}) = 10,8}$$

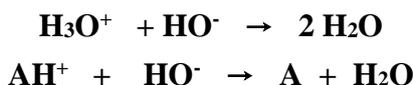
(Ce pH se situe dans le domaine de prédominance de AH : les réactions de solvolysse acide et basique peuvent effectivement être négligées , ce qui valide le calcul).

Q12. A titre de rappels , la méthode de suivie d'un titrage doit être choisie de façon à ce que l'équivalence puisse être déterminée avec le plus de précision .

Pour que la conductimétrie soit choisie il faut donc une variation importante de la conductivité au niveau de l'équivalence , ce qui suppose que

- ① des ions soient impliqués dans la réaction support du dosage
- ② les conductivités molaires ioniques des ions présents avant et après l'équivalence soient suffisamment différentes .

Q13. La solution dosée est un mélange de deux acides : AH^+ et H_3O^+ (acide chlorhydrique)
Lorsqu'on introduit la solution de soude (solution titrante), les réactions possibles admettent pour équation-bilan :



Ce sont les réactions support du titrage

Q14. La courbe de titrage fournie présente deux sauts de pH : on en déduit que les deux réactions précédentes se produisent successivement .

Par ailleurs , l'acide AH^+ est nécessairement plus faible que H_3O^+ : il est associé à la deuxième équivalence .

On constate que le saut de pH à la deuxième équivalence a une faible amplitude ; par conséquent le volume équivalent ne peut pas être déterminé avec une très très grande précision , il en est de même pour $V = (\text{Ve}_1 + \text{Ve}_2) / 2$ (demi -équivalence du dosage de AH^+) , volume pour lequel on a $\text{pH} = \text{pKa}$

Q15 . D'après la loi de Kohlrausch , la conductivité s'exprime selon $\sigma = \sum \lambda_i^0 [A_i]$, la somme portant sur les ions

Pour répondre à la question il faut donc déterminer la composition de la solution après chaque ajout de solution titrante , c'est-à-dire plus précisément la concentration des ions présents .

On note V_0 le volume initial de la solution titrée et V le volume de solution de soude ajouté

On distingue 3 parties

$$V < V_{e1}$$



Bilan de matière des ions après cette réaction

	H_3O^+	HO^-	AH^+	Cl^-	Na^+
Initial ($V=0$ mL)	C_1V_0	-	C_2V_0	C_2V_0	-
Après l'ajout de V mL de soude	$C_1V_0 - CV$	-	C_2V_0	C_2V_0	CV

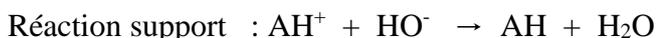
On en déduit $\sigma = \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 \frac{C_1V_0 - CV}{V_0 + V} + \lambda_{\text{AH}^+}^0 \frac{C_2V_0}{V_0 + V} + \lambda_{\text{Cl}^-}^0 \frac{C_2V_0}{V_0 + V} + \lambda_{\text{Na}^+}^0 \frac{CV}{V_0 + V}$

La soude utilisée comme solution titrante est concentrée : le volume nécessaire au titrage est négligeable devant le volume initial (250 μL pour 10 mL) : il est possible de négliger la dilution . Autrement dit $V_0 + V \approx V_0$

Alors $\sigma = [\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0] \frac{CV}{V_0} + [\lambda_{\text{AH}^+}^0 + \lambda_{\text{Cl}^-}^0]C_2 + \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0 C_1$

σ est une fonction affine de V et le coefficient directeur s'identifie à $[\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0]C/V_0$
 $[\lambda_{\text{Na}^+}^0 - \lambda_{\text{H}_3\text{O}^+}^0] < 0$: droite de pente négative

$$V_{e1} < V < V_{e2}$$



Bilan de matière après cette réaction

	HO^-	AH^+	Cl^-	Na^+
Initial (V_{e1} mL)	-	C_2V_0	C_2V_0	CV_{e1}
Après l'ajout de V mL de soude	-	$C_2V_0 - C(V - V_{e1})$	C_2V_0	CV

On en déduit en négligeant la dilution :

$$\sigma = \lambda_{AH^+}^0 \frac{C_2 V_0 - C(V - V_{e1})}{V_0} + \lambda_{Cl}^0 \frac{C_2 V_0}{V_0} + \lambda_{Na^+}^0 \frac{CV}{V_0 + V}$$

$$\sigma = [\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{AH^+}^0] \frac{CV}{V_0} + [\lambda_{AH^+}^0 + \lambda_{Cl}^0] C_2 + \lambda_{AH^+}^0 \frac{CV_{e1}}{V_0}$$

σ est une fonction affine de V et le coefficient directeur s'identifie à $[\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{AH^+}^0]C/V_0$
 $[\lambda_{Na^+}^0 - \lambda_{AH^+}^0] > 0$: droite de pente positive

Pour $V > V_{e2}$

Réaction support : $H_2O + HO^- \rightarrow HO^- + H_2O$

Bilan de matière après cette réaction

	HO^-	Cl^-	Na^+
Initial (V_{e2} mL)	-	$C_2 V_0$	$C V_{e2}$
Après l'ajout de V mL de soude	$C(V - V_{e2})$	$C_2 V_0$	CV

On en déduit en négligeant la dilution :

$$\sigma = \lambda_{HO^-}^0 \frac{C(V - V_{e2})}{V_0} + \lambda_{Cl}^0 C_2 + \lambda_{Na^+}^0 \frac{CV}{V_0} = [\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0] \frac{CV}{V_0} + \lambda_{Cl}^0 C_2 + \lambda_{HO^-}^0 \frac{CV_{e2}}{V_0}$$

σ est une fonction affine de V et le coefficient directeur s'identifie à $[\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0]C/V_0$
 $[\lambda_{Na^+}^0 + \lambda_{HO^-}^0] > 0$: droite de pente positive et de pente plus marquée que dans la partie précédente

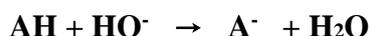
Exercice 3 :

Q16. Un pH-mètre agit comme un voltmètre : il mesure la différence de potentiel entre une électrode de verre et une électrode de référence .

L'électrode de verre est l'électrode de mesure ou électrode indicatrice : son potentiel s'exprime en fonction du pH .

L'électrode de référence a un potentiel invariant au cours des mesures et sa valeur est connue .

Q17. La réaction de titrage est la réaction acide base qui se produit entre l'aspirine AH et HO^- de la solution titrante :



On peut alors dresser le bilan de matière suivant

	AH	+	HO^-	=	A^-	+	H_2O
Etat initial	$C_A V_A$		-				Exces solvant
Etat final $0 < V_B < V_{BE}$	$C_A V_A - C_B V_B$		-		$C_B V_B$		
$V_B = V_{BE}$	-		-		$C_A V_A$		
$V_B > V_{BE}$	-		$C(V - V_{BE})$				

Q18. La relation à l'équivalence s'écrit $n(OH)_{0 - V_{BE}} = n(AH)_0$ soit $C_B V_{BE} = C_A V_A$

Avant l'équivalence , la solution contenue dans le bécher est un mélange de AH et A^- pour lequel la réaction prépondérante s'écrit



Cette réaction ne modifie pas les quantités de matière, alors les quantités de matière indiquées ci-dessus sont également les quantités à l'équilibre, on en déduit :

$$K_A = \frac{[A^-]h}{[AH]} = h \frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} = h \frac{C_B V_B}{C_B (V_{BE} - V_B)}$$

On retrouve ainsi la relation donnée dans l'énoncé :

$$hV_B = K_A (V_{BE} - V_B) \text{ ou } 10^{-\text{pH}} V_B = K_A (V_{BE} - V_B)$$

Q19. L'expression précédente traduit que la grandeur $10^{-\text{pH}} V_B$ est une fonction affine de V_B avec **Un coefficient directeur égal à $-K_A$ et une ordonnée à l'origine égale à $K_A V_{BE}$.**

On peut aussi voir que le volume V_{BE} est le volume V_B pour lequel la grandeur $10^{-\text{pH}} V_B$ s'annule : le volume équivalent se lit donc directement sur le graphe, il s'agit du volume d'intersection de la droite tracée et de l'axe des abscisses.

Le calcul de V_{BE} se fait à partir de a et b $V_{BE} = b / -a$: **$V_{BE} = 11,07 \text{ mL}$**

Q20. A partir de la relation à l'équivalence **$C_A = 10^{-2} * 11,07 / 20 = 5,54 \cdot 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$**

La quantité d'acide salicylique contenue dans le comprimé est la même que celle contenue dans la fiole jaugée de 500 mL, soit $n = 5,54 \cdot 10^{-3} * 0,5 = 2,77 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Avec $M(AH) = 180 \text{ gmol}^{-1}$ **$m = 499 \text{ mg} \approx 500 \text{ mg}$** d'où l'appellation Aspirine 500
(AH pour formule brute $C_9H_8O_4$)

Q21. A partir du coefficient directeur **$\text{p}K_A = 3,7$**

Q22. L'avantage de la méthode est de pouvoir déterminer la valeur du volume équivalent avec précision même si le saut de pH a une faible amplitude.

Exercice 4 : (CCP, PC, 2017)

Q23. Le sodium étant dans la première colonne est un alcalin.

A partir de sa position (1^{ère} colonne et 3^{ème} période), on peut déterminer sa couche de valence : $3s^1$, d'où sa configuration électronique à l'état fondamental : **$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$**

Ainsi on détermine le numéro atomique du sodium : $Z = 11$ et la composition du noyau :

11 protons et $23 - 11 = 12$ neutrons.

Q24. La demi vie est la durée nécessaire à la désintégration de la moitié de l'échantillon.

Le sodium ^{22}Na a une demi vie nettement plus élevée que celle du ^{24}Na : il est moins vite éliminé par le corps humain.

Q25. Il suffit d'appliquer les règles des désintégrations : le nombre total de nucléons doit être conservé ainsi que la charge globale.

Désintégration β^+ : $^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{22}_{10}\text{Ne} + ^0_1e$

Désintégration β^- : $^{22}_{11}\text{Na} \rightarrow ^{22}_{12}\text{Mg} + ^0_{-1}e$

Une désintégration nucléaire suit une cinétique du 1^{er} ordre : $-\frac{dN(t)}{dt} = kN$ avec **$k = \text{Ln}2 / T$**

Q26 . La quantité initiale de noyaux de ^{24}Na en mole est $N_0 = C_0V_0$

D'après les indications , la décroissance est due uniquement aux désintégrations nucléaires ; aussi , si N_t désigne le nombre de noyaux présents à l'instant t dans le sang , on a d'après la question précédente $N_t = N_0 \exp(-kt)$ avec $k = \ln 2 / 15 = 0,046 \text{ h}^{-1}$

D'autre part , lors de l'analyse , l'échantillon sanguin est de $V_{\text{analysé}} = 10 \text{ mL}$, soit

$$N_{\text{analyse}} = N_t V_{\text{analyse}} / V_{\text{sang}} \quad \text{soit finalement} \quad V_{\text{sang}} = \frac{N_t V_{\text{analyse}}}{N_{\text{analyse}}} = \frac{N_0 \exp(-kt) V_{\text{analyse}}}{N_{\text{analyse}}}$$

$$V_{\text{sang}} = \frac{N_t V_{\text{analyse}}}{N_{\text{analyse}}} = \frac{C_0 V_0 \exp(-kt) V_{\text{analyse}}}{N_{\text{analyse}}}$$

A.N. **$V_{\text{sang}} = 5,0 \text{ L}$**

On trouve une valeur inférieure à celle attendue ($75 \cdot 10^{-3} * 80 = 6 \text{ L}$)

La désintégration du sodium n'est peut être uniquement de type nucléaire

Exercice 5 :

Q27. En phase solide , le camphre est seul donc $x_c^s = 1$

En phase liquide , les deux espèces sont présentes donc , d'après la définition d'une fraction molaire

$$x_c^l = \frac{n_c^l}{n_c^l + n_n^l} \quad \text{et pour une espèce le nombre de moles est relié à la masse par} \quad n_i = \frac{m_i}{M_i}$$

$$\text{Soit} \quad x_c^l = \frac{\frac{m_c}{M_c}}{\frac{m_c}{M_c} + \frac{m_n}{M_n}} \quad \text{et} \quad x_n^l = \frac{\frac{m_n}{M_n}}{\frac{m_c}{M_c} + \frac{m_n}{M_n}}$$

Q28. En phase solide , pour le camphre **pur** , on a $\mu_s(T, P) = \mu_s^*(T, P) = \mu_s^\circ(T) + V_{m_s}(P - P^\circ)$

Et **si on néglige l'influence de la pression** , on obtient l'expression approchée :

$$\mu_s(T, P) \approx \mu_s^\circ(T)$$

En phase liquide , **si on assimile la solution à un mélange idéal** (1^{ère} approximation) , on a $\mu_l(T, P) = \mu_l^*(T, P) + RT \ln x_c^l$

Et si on fait la deuxième approximation : **influence de P négligeable** , on obtient l'expression approchée finale

$$\mu_l(T, P) \approx \mu_l^\circ(T) + RT \ln x_c^l$$

Q29. La condition d'équilibre s'écrit **$\mu_l = \mu_s$**

Q30. D'après la définition des grandeurs standard de réaction ($\Delta_r G^\circ = \sum \nu_i \mu_i^\circ$) , la fusion pouvant être modélisée par l'équation bilan **Camphre_(s) \rightleftharpoons Camphre_(l)** on a

$$\Delta_r G_{\text{fus}}^\circ = \mu_l^\circ - \mu_s^\circ$$

A partir de l'égalité des potentiels , on obtient

$$\mu_s^\circ(T) \approx \mu_l^\circ(T) + RT \ln x_c^l \quad \boxed{RT \ln x_c^l = -\Delta_r G_{\text{fus}}^\circ(T)} \quad \dots \text{on retrouve} \quad \Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

Q31. La relation de Gibbs –Helmholtz s'écrit :

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T)}{T} \right) = - \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ(T)}{T^2}$$

Par intégration entre la température de fusion du camphre T_{fus} et la température T_A et en considérant que $\Delta_r H_{fus}^\circ(T)$ est indépendant de T on obtient :

$$\frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_A)}{T_A} - \frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_{fus})}{T_{fus}} = \Delta_r H_{fus}^\circ \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$$

Or lorsqu'on se place à T_{fus} , l'équilibre liquide-solide est effectivement réalisé pour le camphre pur et donc $\Delta_r G_{fus} = 0$ avec $\Delta_r G_{fus} = \Delta_r G_{fus}^\circ + RT \ln Q_{r fus} = \Delta_r G_{fus}^\circ$

$$Q_{r fus} = 1/1 = 1$$

On obtient finalement
$$\frac{\Delta_r G_{fus}^\circ(T_A)}{T_A} = \Delta_r H_{fus}^\circ \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$$

Et
$$-R \ln x_C^l = \Delta_r H_{fus}^\circ \left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_{fus}} \right)$$
 ou
$$\ln x_C^l = - \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left(\frac{T_{fus} - T_A}{T_A T_{fus}} \right)$$

On retrouve ainsi l'expression de l'énoncé :

$$\ln x_C^l = - \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_A T_{fus}} \right)$$

Q32. On a $\ln x_C^l = \ln(1 - x_n)$, et $x_n \ll x_C$, soit avec un DL au 1^{er} ordre

$$\ln x_C^l \approx -x_n; \quad \text{avec} \quad x_n^l = \frac{\frac{m_n}{M_n}}{\frac{m_C}{M_C} + \frac{m_n}{M_n}} = \frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C} + m_n} \approx \frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C}}$$

En reportant cette expression dans la réponse précédente, et en introduisant $T_A \approx T_{fus}$ on obtient :

$$- \frac{m_n}{\frac{m_C M_n}{M_C}} = - \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_A T_{fus}} \right) = - \frac{\Delta_r H_{fus}^\circ}{R} \left(\frac{\Delta T}{T_{fus}^2} \right)$$

Et
$$\Delta T = \frac{m_n}{m_C M_n} \frac{M_C R T_{fus}^2}{\Delta_r H_{fus}^\circ}; \quad \text{on pose} \quad K = \frac{M_C R T_{fus}^2}{\Delta_r H_{fus}^\circ} \Rightarrow \Delta T = \frac{m_n}{m_C M_n} K$$

unité de K :
$$\frac{\text{gmol}^{-1} \text{JK}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{K}^2}{\text{Jmol}^{-1}} = \text{gmol}^{-1} \text{K}$$

Application numérique :
$$\mathbf{M_n = 128,01 \text{ gmol}^{-1}}$$