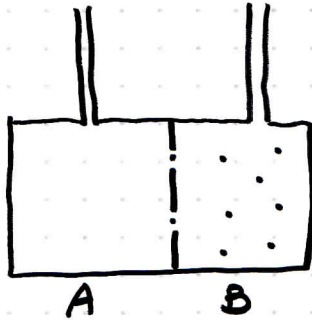


Exercice 1

1.a)  $\mu_i(T, P) = \mu_i^{\circ}(T) + \underbrace{V_{m,i} \cdot (P - P^{\circ})}_{\text{proviert de } \left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_{T, n_i} = V_m} + RT \ln x_i$

1.b)



$$\mu_{s(A)}(T, P_A) = \mu_s^{\circ}(T) + V_m^{\text{solv}}(P_A - P^{\circ}) + \cancel{RT \ln 1}$$

$$\mu_{s(B)}(T, P_B) = \mu_s^{\circ}(T) + V_m^{\text{solv}}(P_B - P^{\circ}) + RT \ln x_{\text{solv}}$$

À l'équilibre  $\mu_s(A) = \mu_s(B)$ .

$$\Rightarrow \text{Si } P_A = P_B = P : \cancel{\mu_s^{\circ}(T)} + \cancel{V_m^{\text{solv}}(P - P^{\circ})} = \cancel{\mu_s^{\circ}(T)} + \cancel{V_m^{\text{solv}}(P - P^{\circ})} + RT \ln x_{\text{solv}}$$

$$\Rightarrow RT \ln x_{\text{solv}} = 0$$

$$\text{Or } x_{\text{solv}} \neq 1$$

$\Rightarrow$  impossible

Le système initial n'est donc PAS à l'équilibre.

2 Équilibre :  $\mu_{s(A)}(T, P_A) = \mu_{s(B)}(T, P_B)$

$$\Rightarrow \cancel{\mu_s^{\circ}(T)} + V_m^{\text{solv}}(P_A - P^{\circ}) = \cancel{\mu_s^{\circ}(T)} + V_m^{\text{solv}}(P_B - P^{\circ}) + RT \ln x_{\text{solv}, B}$$

$$\Rightarrow V_m^{\text{solv}}(P_B - P^{\circ}) - V_m^{\text{solv}}(P_A - P^{\circ}) = -RT \ln x_{\text{solv}, B}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Pi = P_B - P_A = -\frac{RT}{V_m^{\text{solv}}} \cdot \ln x_{\text{solv}, B}}$$

3 Solution

très diluée :

$$x_{\text{solv},B} = 1 - x_{\text{solute}} \quad \text{avec } x_{\text{solute}} \ll 1$$

$$\Rightarrow \ln x_{\text{solv},B} \approx -x_{\text{solute}} = -\frac{n}{n + N_{\text{solv}}} \xrightarrow{\text{négligeable}} \text{Or } V_B = N_{\text{solv}} \cdot V_m^{\text{sol}} \\ \Rightarrow N_{\text{solv}} = \frac{V_B}{V_m^{\text{solv}}}$$

$$\Rightarrow \pi \approx -\frac{RT}{V_m^{\text{solv}}} \cdot \left( -\frac{n \cdot V_m^{\text{solv}}}{V} \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\pi \approx \frac{nRT}{V_B} \quad \text{ou} \quad \pi V_B = nRT} \quad \text{CQFD.}$$

4 AN :  $\rho \cdot g \cdot h \cdot V_B = n \cdot R \cdot T$

$$\Rightarrow \frac{m}{M} = \frac{\rho \cdot g \cdot h \cdot V_B}{R \cdot T}$$

$$\Rightarrow M = \frac{m \cdot R \cdot T}{\rho \cdot g \cdot h \cdot V_B}$$

$$\text{et } \frac{m}{V_B} = c_m$$

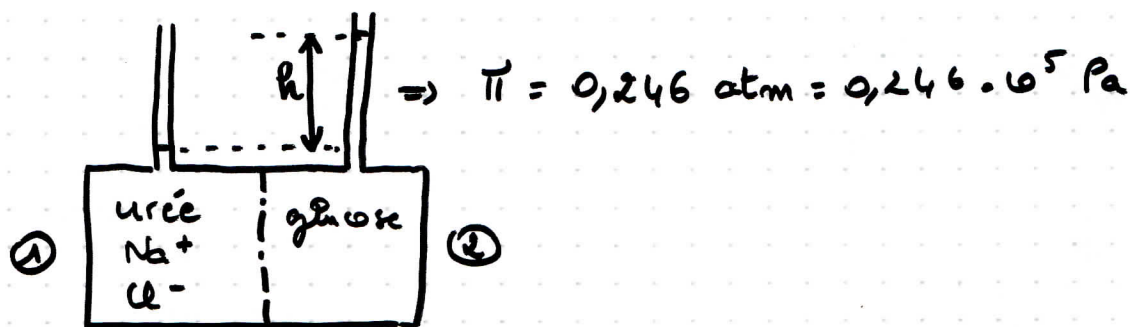
$$c_m \text{ en } \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Rightarrow M = \frac{30 \cdot 8,314 \times 293}{10^3 \cdot 9,81 \times 13,7 \cdot 10^{-2}}$$

$\uparrow$   $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$   $\uparrow$   $m$

$$\Rightarrow \boxed{M = 54,38 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

## Exercice 2



- Ce qui s'est passé : les 2 solutions n'étant pas de même concentration à l'état initial, le solvant eau a traversé la membrane, créant une surpression dans le compartiment ② de sorte que les potentiels chimiques,  $\neq$  par le terme  $RT \ln x^s$ , s'égalent grâce au terme  $V_m^{\text{eau}} \cdot \Pi$ .

- Calcul de  $C_m$  urée :

À l'équilibre :  $p_{\text{eau}}(1) = p_{\text{eau}}(2) \Rightarrow$

$$\cancel{p_{\text{eau}}^0(T)} + V_m^{\text{eau}} (p_1 - p^0) + RT \ln x_1^{\text{eau}} = \cancel{p_{\text{eau}}^0(T)} + V_m^{\text{eau}} (p_1 + \Pi - p^0) + RT \ln x_2^{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow V_m^{\text{eau}} \cdot \Pi = RT \ln \frac{x_1^{\text{eau}}}{x_2^{\text{eau}}}$$

Hypothèse : le volume du tube de dénivellation est négligeable  
 $\Rightarrow$  les concentrations évoluent peu  
 $\Rightarrow x^{\text{eau}}_{\text{initial}} = x^{\text{eau}}_{\text{finale, équilibre}}$ .

$\rightarrow$  Dans le compartiment ① : eau + urée + NaCl

*2 espèces + en solution*



$$\Rightarrow x_1^{\text{eau}} = 1 - (x_{\text{urée}} + x_{\text{Na}^+} + x_{\text{Cl}^-}) = 1 - (x_{\text{urée}} + 2x_{\text{NaCl}})$$

$$\text{Or } x_{\text{urée}} = \frac{n_{\text{urée}}}{n_{\text{urée}} + 2n_{\text{NaCl}} + n_{\text{eau}}}$$

$$\text{et } x_{\text{NaCl}} = \frac{n_{\text{NaCl}}}{n_{\text{urée}} + 2n_{\text{NaCl}} + n_{\text{eau}}}$$

$$c_{\text{murée}} = \frac{C_{\text{murée}}}{M_{\text{murée}}} \cdot V_{\text{eau}}^1 = \frac{C_{\text{murée}}}{M_{\text{murée}}} \cdot N_{\text{eau}}^1 \cdot V_m^{\text{eau}}$$

$$m_{\text{NaCl}} = \frac{C_{\text{m NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \cdot V_{\text{eau}}^1 = \frac{C_{\text{m NaCl}}}{M_{\text{NaCl}}} \cdot N_{\text{eau}}^1 \cdot V_m^{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow x_1^{\text{eau}} = 1 - \left( \frac{(C_{\text{murée}}/M_{\text{murée}} + 2 \cdot C_{\text{m NaCl}}/M_{\text{NaCl}}) \cdot N_{\text{eau}}^1 \cdot V_m^{\text{eau}}}{(C_{\text{murée}}/M_{\text{murée}} + 2 \cdot C_{\text{m NaCl}}/M_{\text{NaCl}}) \cdot N_{\text{eau}}^1 \cdot V_m^{\text{eau}} + N_{\text{eau}}^1} \right)$$

Notons  $X = \frac{C_{\text{murée}}}{M_{\text{murée}}} \xrightarrow{\text{g.L}^{-1}}$   
 $\xrightarrow{\text{mol.L}^{-1}}$   $\xrightarrow{\text{g.mol}^{-1}}$

$$2 \cdot C_{\text{m NaCl}}/M_{\text{NaCl}} = 0,19077 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$\rho^{\text{eau}} = 1000 \text{ g.L}^{-1} \Rightarrow V_m^{\text{eau}} = 0,018 \text{ L}$$

$$\Rightarrow x_1^{\text{eau}} = 1 - \left( \frac{(X + 0,19077) \cdot 0,018}{((X + 0,19077) \cdot 0,018 + 1)} \right)$$

→ Dans le compartiment ② : eau + glucose

$$\Rightarrow x_2^{\text{eau}} = 1 - x_{\text{glucose}} \quad \text{avec } x_{\text{glucose}} = \frac{m_{\text{glucose}}}{m_{\text{glucose}} + M_{\text{eau}}^2}$$

$$\text{et } m_{\text{glucose}} = \frac{C_{\text{m glucose}}}{M_{\text{glucose}}} \cdot V_{\text{eau}}^2 = \frac{C_{\text{m glucose}}}{M_{\text{glucose}}} \cdot N_{\text{eau}}^2 \cdot V_m^{\text{eau}}$$

$$\Rightarrow x_2^{\text{eau}} = 1 - \left( \frac{C_{\text{m glucose}}/M_{\text{glucose}} \cdot N_{\text{eau}}^2 \cdot V_m^{\text{eau}}}{C_{\text{m glucose}}/M_{\text{glucose}} \cdot N_{\text{eau}}^2 \cdot V_m^{\text{eau}} + N_{\text{eau}}^2} \right)$$

$$\text{avec } \frac{C_{\text{m glucose}}}{M_{\text{glucose}}} = 0,3 \text{ mol.L}^{-1} \quad \text{et } V_m^{\text{eau}} = 0,018 \text{ L}$$

$$\Rightarrow x_2^{\text{eau}} = 1 - \left( \frac{0,3 \times 0,018}{0,3 \times 0,018 + 1} \right) = 0,99463$$

Résolution Équation :

$$V_m^{\text{eau}} \cdot \pi = RT \ln x_1^{\text{eau}}/x_2^{\text{eau}} \Rightarrow x_1^{\text{eau}} = x_2^{\text{eau}} \cdot \exp \left( \frac{V_m^{\text{eau}} \cdot \pi}{RT} \right)$$

↑  
Contient X

$$\Rightarrow \pi_1^{\text{eau}} = 0,99463 \cdot \exp \left( \frac{\overbrace{0,018 \cdot 10^{-3}}^{\text{m}^3} \cdot \overbrace{0,246 \cdot 10^5}^{\text{Pa}}}{\underbrace{8,32}_{\text{JSI}} \times \underbrace{300}_{\text{K}}} \right).$$

$$\Rightarrow \pi_1^{\text{eau}} = 0,99481$$

$$\Rightarrow 1 - \left( \frac{(X + 0,19077) \cdot 0,018}{(X + 0,19077) \cdot 0,018 + 1} \right) = 0,99481$$

$$\Rightarrow X = 0,0991 \text{ mol. L}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{C_{\text{m uré}} = 0,0991 \times 60 = 5,95 \text{ g. L}^{-1}}$$

### Exercice 3

① À l'éq. les pot. chim. sont égaux.

$$(1) \mu_A^{* \text{liq}}(T, P) = \mu_A^{* \text{vap}}(T, P)$$

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ \text{liq}}(T) = \mu_A^{\circ \text{vap}}(T) + RT \ln \left( \frac{P_A^*}{P_0} \right)$$

où  $P_A^*$  est la pression de vapeur saturante de A

$$(2) \mu_A^{\text{liq}}(T, P) = \mu_A^{\text{vap}}(T, P)$$

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ \text{liq}}(T) + RT \ln x_A^{\text{liq}} = \mu_A^{\circ \text{vap}} + RT \ln \frac{P_A}{P_0}$$

soit à (1)

$$(2) \mu_A^{\circ \text{vap}}(T) + RT \ln \frac{P_A^*}{P_0} + RT \ln x_A^{\text{liq}} = \mu_A^{\circ \text{vap}} + RT \ln \frac{P_A}{P_0}$$

$$\Rightarrow \ln \frac{x_A^{\text{liq}} \cdot P_A^*}{P_0} = \ln \frac{P_A}{P_0}$$

$$\Rightarrow P_A = x_A^{\text{liq}} \cdot P_A^*$$

et

$$P_E = x_E^{\text{liq}} \cdot P_E^*$$

en remplaçant A par E (m démonstration).

③ Dans tout mélange gazeux,  $P = \sum_{i \text{ gaz}} P_i$

$$\Rightarrow P = P_A + P_E$$

$$\Rightarrow P = x_A^{\text{liq}} \cdot P_A^* + x_E^{\text{liq}} \cdot P_E^*$$

$$\text{or } x_A^{\text{liq}} + x_E^{\text{liq}} = 1$$

$$\Rightarrow x_E^{\text{liq}} = 1 - x_A^{\text{liq}}$$

$$\Rightarrow P = x_A^{\text{liq}} \cdot P_A^* + (1 - x_A^{\text{liq}}) \cdot P_E^*$$

$$\Rightarrow P = P_E^* + (P_A^* - P_E^*) \cdot x_A^{\text{liq}} \quad \text{C.F.D.}$$

$$\boxed{4)} \quad P_A^* < P_E^* \Rightarrow \boxed{P \approx P_E^* (1 + x_A^{li})}$$

$$P = P_E^* + (P_E^* - P_A^*) x_A^{li}$$

$$\Delta P_{rel} = \text{Variation relative de pression} = \frac{P_i - P_i^*}{P_i^*} = \frac{P - P_E^*}{P_E^*}$$

$$\boxed{\Delta P_{rel} = \frac{P_E^* - P_E^* (1 + x_A^{li})}{P_E^*} = -x_A^{li}}$$

---


$$\boxed{5)} \quad \Delta P_{rel} = \frac{436 - 440}{440} = -\frac{n_A}{n_A + n_E} = -\frac{m_A/M_A}{m_A/M_A + m_E/M_E}$$

$$\underline{AN} : m_A = 10g \quad M_A = ?$$

$$m_E = 100g \quad M_E = 2 \times (2 \times 12 + 5) + 16 = 74 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{M_A = 501,35 \text{ g}} = n \times (11 \times 12 + 18 + 16)$$

$$\Rightarrow \boxed{n = 3}$$

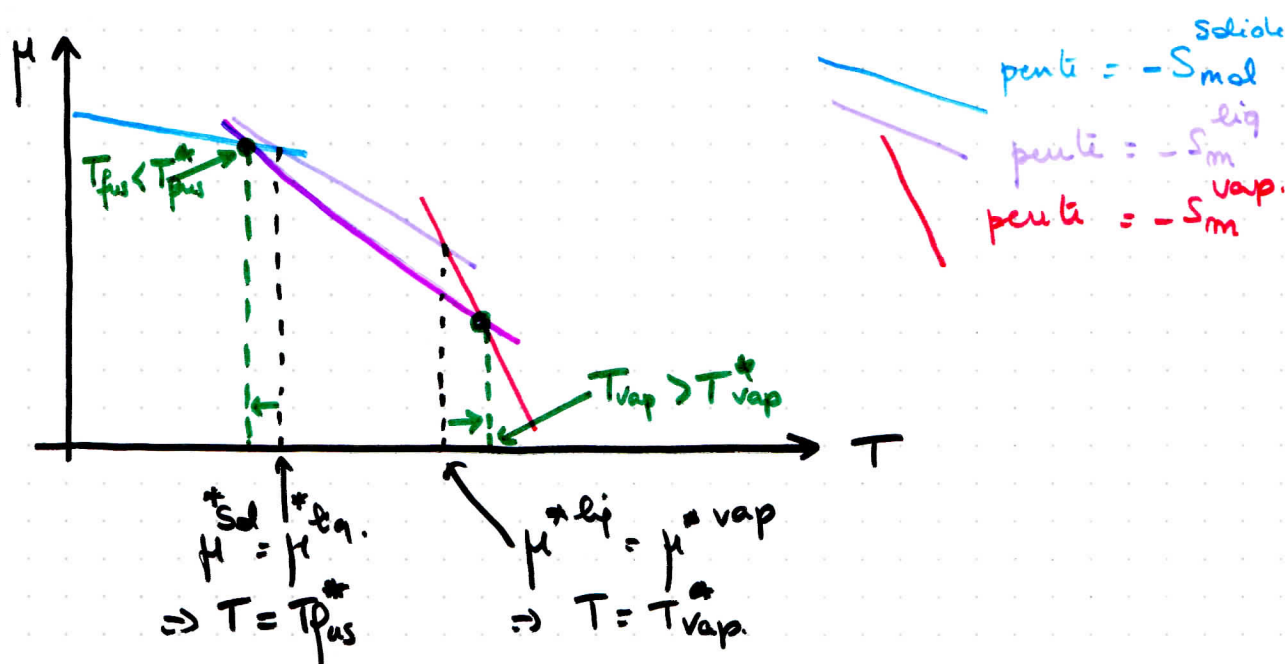
# Exercice 4

$$\boxed{1-1} \quad \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{P, m_i} = -S_m.$$

On rappelle que  $S_m^{\text{sol}} < S_m^{\text{liq}} < S_m^{\text{vap}}$   
 $> 0$  (3<sup>ème</sup> principe).

⇒ À pression constante et  $n$  constant,

$$\mu^* = -S_m^{\text{ph}} \cdot T + C^{\text{ph}} \quad \text{dans une phase } \text{ph} \text{ donnée}$$



Rajoutons un soluté dans le solvant étudié (sel).

$$\Rightarrow \mu = \mu^* + RT \ln \underbrace{x_s}_{< 1}$$

$$\Rightarrow \mu = -S_m^{\text{ph}} \cdot T + \underbrace{RT \ln x_s}_{< 0, \text{ de } + \text{ en } -}$$

quand  $T \nearrow$ ,  
 $\text{pente} = -S_m^{\text{liq}} + \underbrace{R \ln x_s}_{< 0}$

[2]  $\Delta T$  colligatif si fonction de la quantité dissoute, et non de la nature chimique de l'espèce dissoute.

Calculons  $\Delta T$ ., pour un solut noté A

À l'équilibre du corps pur, solide / liquide  $A_{\text{sol}}^* = A_{\text{li}}^*$

$$\mu_A^{*\text{sol}}(T) = \mu_A^{*\text{li}}(T)$$

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ\text{sol}}(T) = \mu_A^{\circ\text{li}}(T) \quad \text{or l'équilibre est réalisé à } T_A^*$$

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ\text{li}}(T_A^*) - \mu_A^{\circ\text{sol}}(T_A^*) = 0$$

$$\Delta_{\text{fus}} G_A^{\circ}(T_A^*) = 0 \Rightarrow$$

$$\boxed{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ} - T_A^* \Delta_{\text{fus}} S_A^{\circ} = 0.}$$

À l'équilibre en présence de soluté, solide / liquide  $A_{\text{sol}} = A_{\text{li}}$

$$\mu_A^{\text{sol}}(T) = \mu_A^{\text{li}}(T)$$

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ\text{sol}}(T) + RT \ln \underbrace{x_A^{\text{sol}}}_{=1} = \mu_A^{\circ\text{li}}(T) + RT \ln \underbrace{x_A^{\text{li}}}_{\neq 1}$$

(glace pure)

$$\Rightarrow \mu_A^{\circ\text{li}}(T) - \mu_A^{\circ\text{sol}}(T) = -RT \ln x_A^{\text{li}}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} G^{\circ}(T) = -RT \ln x_A^{\text{li}}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ} - T \Delta_{\text{fus}} S_A^{\circ} = -RT \ln x_A^{\text{li}}$$

$$\text{or } \Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ} - T_A^* \Delta_{\text{fus}} S_A^{\circ} = 0 \Rightarrow \Delta_{\text{fus}} S_A^{\circ} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ}}{T_A^*}$$

$$\Rightarrow \Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ} \left(1 - \frac{T}{T_A^*}\right) = -RT \ln x_A^{\text{li}}$$

→ Solution très diluée  $\Rightarrow x_A^{\text{li}} = 1 - \underbrace{x_d}_{\ll 1} \Rightarrow \ln x_A^{\text{li}} \approx -x_d$

$$\Rightarrow \frac{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ}}{R} \left( \frac{T_A^* - T}{T \cdot T_A^*} \right) \approx x_d$$

$$\Rightarrow \Delta T = T - T_A^* \approx - \frac{R \cdot T \cdot T_A^*}{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ}} \cdot x_d$$

$$\Delta T_{\text{fus}} \approx T \cdot T_A^* \approx T_A^*{}^2$$

$$\boxed{\Delta T \approx - \frac{R \cdot T_A^*{}^2}{\Delta_{\text{fus}} H_A^{\circ}} \cdot x_d}$$

la même démonstration, pour l'étude de de équilibres liq/Vap,  
sous un Bar

$$\Rightarrow \boxed{\Delta T \approx + \frac{R \cdot T_A^2}{\Delta_{\text{vap}} H_A} \cdot x_d}$$

Ainsi, la variation de températures de fusion et de vaporisation, sont proportionnelles à la fraction molaire du composé dissous et non à sa nature

La constante de proportionnalité ne dépend que du solvant.