

Devoir de Sciences Physiques n°7 du 06-02-2012

— Solutions —

Problème n° 1 – Le calcium et le magnésium

Mines MP 2011

A. Structures électroniques et cristallographiques

1. Les règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental sont les règles de KLECHKOWSKI. L'électron d'un atome est caractérisé par 4 nombres quantiques (n, ℓ, m, s) avec $n \geq 1$, $\ell \leq n - 1$, $-\ell \leq m \leq +\ell$ et $s = \pm \frac{1}{2}$. Deux électrons du cortège électronique ne peuvent posséder les quatre même nombres quantiques. Le remplissage des orbitales s'effectuent à $n + \ell$ croissant et à égalité de $n + \ell$ à n croissant. On remplit toutes les orbitales d'un même niveau énergétique avant de former des paires de spins opposés $s = \pm \frac{1}{2}$. Le calcium possède un numéro atomique $Z = 20$, on obtient donc la configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 4s^2$. Le magnésium se situe dans la même colonne mais au-dessus. Il est donc une période avant. Sachant qu'une période représente 8 électrons, son numéro atomique est $Z = 12$. Sa configuration électronique est alors : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$.

2. La stabilité du degré d'oxydation +II pour ces éléments correspond à la formation d'ions Mg^{2+} et Ca^{2+} de structures électroniques respectives $1s^2 2s^2 2p^6$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. On constate donc qu'elle est identique à celle du gaz rare (noble) de la période précédente. C'est ce qui lui confère la stabilité évoquée par l'énoncé.

3. Dans la classification périodique, l'électronégativité progresse en montant et en se déplaçant vers la droite. Le caractère réducteur qui marque la tendance d'un atome à perdre des électrons évolue logiquement dans le sens contraire. Le calcium est donc plus réducteur que le magnésium.

4. Les mailles conventionnelles des deux types de structure sont représentées sur le schéma de la figure 1.

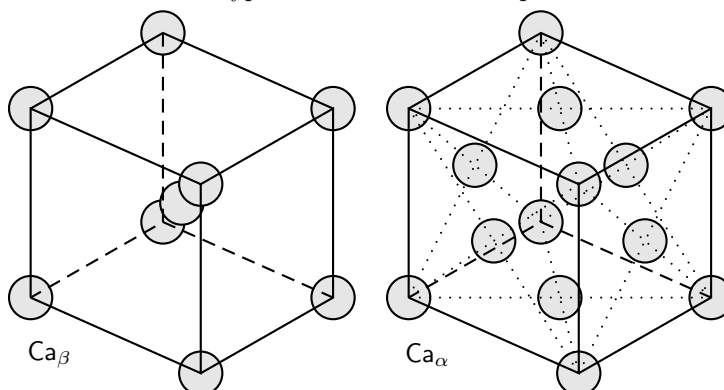


FIG. 1 – Mailles cristallographiques du calcium

Dans la maille α , la coordination est 12 et il y a $6 \times \frac{1}{2} + 8 \times \frac{1}{8} = 4$ atomes par maille. Dans la maille β , la coordination est 8 et il y a $8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$ atomes par maille.

5. Dans la structure Ca_α , on a une contrainte de tangence sur la diagonale d'une face de longueur $a\sqrt{2}$. On en déduit que $4R = a_\alpha\sqrt{2}$ et par conséquent que $R = \frac{a_\alpha}{2\sqrt{2}} = 198 \text{ pm}$.

B. Formation de chaux vive

6. Le seul corps qui possède une activité non égale à 1 est le dioxyde de carbone. On a donc : $K_{B1}^\circ = \frac{P_{CO_2,eq}}{P^\circ}$.

7. À 298 K, on trouve $\Delta_r H_{298 \text{ K}}^\circ = 178 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

8. À 298 K, on trouve $\Delta_r S_{298 \text{ K}}^\circ = 159 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

9. L'approximation d'ELLINGHAM consiste à considérer que $\Delta_r H^\circ$ et $\Delta_r S^\circ$ sont indépendants de la température. Cela revient à considérer que $\Delta_r c_p^\circ \simeq 0$. Dans notre cas, lorsque l'on compare les valeurs trouvées à 298 K par rapport à celle à 1 200 K, on peut constater qu'elles ne diffèrent que de quelques pourcents. L'approximation d'ELLINGHAM est donc parfaitement justifiée.

10. On a $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$. On trouve : $\Delta_r G_{1200 \text{ K}}^\circ = -9,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

11. D'après la loi de GULDBERG et WAAGE, on a $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K_{B1}^\circ$. On a donc $K_{B1}^\circ = \exp -\frac{\Delta_r G^\circ}{RT} = 2,6 = \frac{P_{CO_2,eq}}{P^\circ}$. La pression à l'équilibre est donc : $P_{CO_2,eq} = 2,6 \text{ bar}$.

C. Le calcium, constituant des dents. Physico-chimie bucco-dentaire

12. Le phosphore possède un numéro atomique $Z = 15$. On a donc une structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Il possède 5 électrons dans sa couche de valence. L'oxygène possède un numéro atomique $Z = 8$ correspondant à $1s^2 2s^2 2p^4$. Il y a donc 6 électrons sur sa couche de valence. Comme on utilise 4 atomes d'oxygène, cela fait pour l'ion phosphate $4 \times 6 + 5 + 3 = 32$ électrons à organiser en 16 doublets ! Une solution qui pourrait paraître simple est de dire que l'on fait 4 doublets par lien P – O et donc à chaque fois une liaison double entre ces deux atomes et les deux doublets non liants traditionnels sur l'oxygène. Toutefois cela ne fonctionne pas ainsi car l'atome de phosphore ne va échanger que 5 liaisons au total. On envisage donc une liaison double entre P et O et 3 liaisons simples. Les doublets sont donc au nombre de 2 sur l'oxygène de la liaison double et de 3 sur ceux des liaisons simples. On peut proposer la structure mésomère de la figure 2.

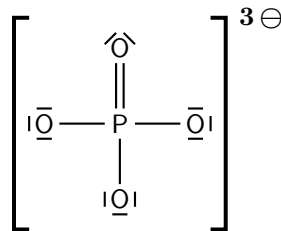


FIG. 2 – Structure de LEWIS de l'ion phosphate

13. D'après l'équation de la réaction, on constate que si s ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) d'hydroxyapatite se dissout en solution alors on aura $[\text{Ca}^{2+}] = 10s$ et une concentration en ions phosphates qu'on pense égale à $6s$. Mais les choses ne sont pas si simples car l'ion phosphate est une base qui va réagir sur l'eau comme une tribase et aussitôt former des ions HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- et de l'acide phosphorique H_3PO_4 . On aura donc a priori par conservation de la matière $6s = [\text{PO}_4^{3-}] + [\text{HPO}_4^{2-}] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + [\text{H}_3\text{PO}_4]$. N'oublions pas que $pH = 7,2$. On constate que $pH = pK_{a2}$ pour l'acide phosphorique. Cela signifie que l'on peut négliger, à cette valeur du pH , $[\text{H}_3\text{PO}_4]$ et PO_4^{3-} dans la conservation de la matière. Toujours du fait de la relation précédente, on aura aussi $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{HPO}_4^{2-}] = 3s$. On peut donc utiliser la constante d'acidité K_{a3} de l'acide phosphorique pour écrire que $K_{a3} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PO}_4^{3-}]}{3s}$. On en déduit donc l'expression de la concentration en ions phosphates que l'on injecte dans la définition du produit de solubilité de l'hydroxyapatite. On a donc $K_{s1} = 10^{10} s^{10} (3s)^6 \frac{K_{a3}^6 K_e^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^8}$ où l'on a utilisé le produit ionique de l'eau $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{HO}^-]$. On isole donc la solubilité s pour obtenir $s^{16} = \frac{K_{s1}[\text{H}_3\text{O}^+]^8}{3^6 10^{10} K_{a3}^6 K_e^2}$. Il est préférable de passer au logarithme décimal pour écrire que $16 \log s = 2pK_e + 6pK_{a3} - 8pH - pK_{s1} - 10 - 6 \log 3$. Ce calcul permet d'arriver à $\log s = -5,4$ et ensuite à $s = 3,7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

14. On calcule le quotient de la réaction dans les conditions décrites. On a $Q_{C1} = [\text{HO}^-]^2 [\text{PO}_4^{3-}]^6 [\text{Ca}^{2+}]^{10}$. Les conditions particulières imposent $[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HPO}_4^{2-}]$ et comme $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[\text{HPO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, on peut en déduire que $Q_{C1} = \frac{K_e^2 K_{a3}^6}{[\text{H}_3\text{O}^+]^8} [\text{Ca}^{2+}]^{16}$. Avec les valeurs numériques proposées, on trouve que $Q_{C1} = 6,5 \times 10^{-103}$. On constate donc que $Q_{C1} > K_{s1}$, l'affinité chimique qui est donnée par $\mathcal{A} = RT \ln \frac{K_{s1}}{Q_{C1}} < 0$. La réaction évolue dans le sens indirect. La régulation du pH salivaire va empêcher la dissolution de l'émail dentaire.

15. On utilise l'expression précédente du quotient de réaction $Q_{C1} = \frac{K_e^2 K_{a3}^6 [\text{Ca}^{2+}]^{16}}{10^{-8pH}}$. La limite de dissolution s'obtient lorsque ce quotient de réaction s'identifie à la constante d'équilibre K_{s1} . On obtient alors la relation $10^{-8pH} = \frac{K_e^2 K_{a3}^6 [\text{Ca}^{2+}]^{16}}{K_{s1}}$. On passe à la version logarithmique : $8pH = 2pK_e + 6pK_{a3} - 16 \log [\text{Ca}^{2+}] - pK_{s1}$. Cela permet après l'application numérique de conclure sur : $pH \leq 5,35$. Le sens de cette inégalité est dicté par le fait que plus le pH est grand, plus Q_{C1} est grand aussi.

16. Il y a précipitation du phosphate de calcium si $Q > K_{s2}$. Compte tenu de la réaction de dissolution du précipité, on a $Q = [\text{Ca}^{2+}]^3 [\text{PO}_4^{3-}]^2$. Avec $[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{K_{a3}[\text{Ca}^{2+}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$, on trouve que $Q = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^5 K_{a3}^2}{[\text{H}_3\text{O}^+]^2}$. À la limite de la précipitation, on a $Q = K_{s2}$. Cela nous permet d'écrire, toujours en passant à une forme logarithmique, que $2pH = 2pK_{a3} - pK_{s2} - 5 \log [\text{Ca}^{2+}]$. On trouve donc que la condition recherchée est $pH \leq 7,85$ car plus le pH est élevé plus le quotient de réaction de la précipitation est élevé. Il n'y aura pas de formation de tartre pour $pH \leq 7,85$. On peut observer que le pH salivaire (7,2) entre bien dans l'intervalle propice $5,35 \leq pH \leq 7,85$ mais qu'en pratique il se forme toujours un peu de tartre, ce qui nécessite un détartrage annuel.

17. Le processus réactionnel est considéré comme élémentaire, on a donc $v_2 = k_2 [\text{HCO}_3^-] [\text{H}_3\text{O}^+]$. On a effectivement un ordre 1 car on considère que la salive est maintenue à un pH constant. On pose alors $k'_2 =$

$k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]$. La vitesse de la réaction est donc $v_2 = k'_2 [\text{HCO}_3^-] = -\frac{d[\text{HCO}_3^-]}{dt}$. Cette équation différentielle s'intègre aisément pour donner $[\text{HCO}_3^-] = [\text{HCO}_3^-]_0 \exp -k'_2 t$. Le temps de demi-réaction correspond au moment où la concentration en ions hydrogénocarbonates a été divisée par 2 par rapport à la quantité initiale. On a donc $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'_2}$ et donc $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}$. On trouve que $t_{1/2} = 16$ s. Les processus de régulation doivent être plus rapide que la réaction étudiée, sinon la régulation du pH ne serait pas assurée puisqu'en quelques secondes, on aurait une augmentation importante du pH .

Étude cinétique de l'anhydrase carbonique VI

18. D'après le mécanisme réactionnel proposé, on a $v' = k'_3 [\text{E} - \text{H}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}]$. D'après la définition de la constante d'acidité de l'enzyme, on a $K_a(E) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{E} - \text{OH}^-]}{[\text{E} - \text{H}_2\text{O}]}$. En étudiant le mécanisme proposé, l'équilibre de constante K étant réputé rapide, on pourra dire qu'à tout instant, on a $K = \frac{[\text{E} - \text{OH}^-][\text{CO}_2]}{[\text{E} - \text{HCO}_3^-]}$. En utilisant la conservation de la matière, on peut encore écrire que $[\text{E}]_t = [\text{E} - \text{H}_2\text{O}] + [\text{E} - \text{OH}^-] + [\text{E} - \text{HCO}_3^-]$ avec la possibilité de négliger $[\text{E} - \text{HCO}_3^-]$ devant les autres concentrations. En combinant les relations précédentes, on obtient bien la forme $v' = v'_0 \frac{1}{1 + \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{K_a(E)}}$ avec $v'_0 = \frac{k'_3}{K} [\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_2] [\text{E}]_t$.

19. À l'équilibre, on a évidemment $v = v'$.

20. L'allure de $\frac{v}{v'_0} = \frac{K_a(E)}{K_a(E) + 10^{-pH}}$ est donnée sur le graphique de la figure 3.

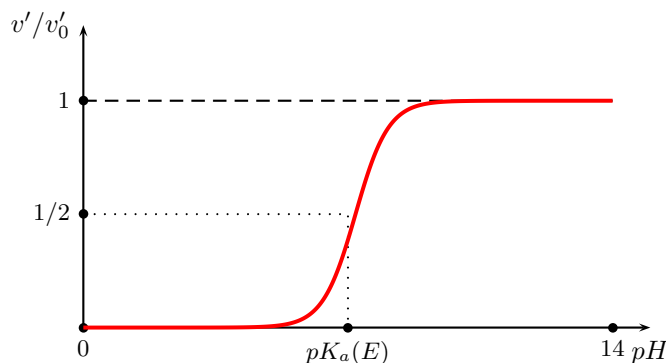


FIG. 3 – Courbe d'évolution de la vitesse

21. Dans un milieu salivaire normal à l'équilibre ($pH \simeq 7,2$), on trouve $v \simeq v'_0/2$. Pour obtenir cette valeur, il est alors indispensable que l'on ait $10^{-pH} = K_a(E)$ ce qui revient à dire $pH = pK_a(E) = 7,2$.

D. Le magnésium en métallurgie

22. Le calcium est plus réducteur que le magnésium car il se situe en-dessous de lui dans la classification périodique.

23. On a $\frac{1}{2}\text{U}_s + \text{F}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{UF}_{4\text{s}}$ notée (1) et $\text{Mg}_s + \text{F}_{2\text{gaz}} \rightleftharpoons \text{MgF}_{2\text{s}}$ notée (2).

24. En utilisant les données thermodynamiques, on peut calculer les grandeurs standard des réactions précédentes. On trouve, à basse température, que $\Delta_r H_1^\circ = -960,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r S_1^\circ = -152 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$. Cela permet d'obtenir ensuite l'enthalpie libre standard de réaction : $\Delta_r G_1^\circ = -960,5 + 0,152T$. On fait la même chose pour la seconde réaction est $\Delta_r G_2^\circ = -1124 + 0,179T$. Il est donc clair que la seconde droite situe en-dessous de la première, ainsi $B = \text{Mg}$ et $A = \text{U}$. Les ruptures de pentes sont dues aux changements d'état. Ils sont plus accentués pour le passage liquide-gaz du métal que pour le passage solide-liquide du métal du fait de la relation d'ordre qui existe entre les entropies standard des corps. On constate facilement dans les tableaux fournis que $S_{liq}^\circ - S_s^\circ \simeq 10 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ alors que $S_{gaz}^\circ - S_{liq}^\circ \simeq 100 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

25. De 1000 K à 1363 K, on a du magnésium liquide. On effectue le calcul de l'entropie standard de réaction pour la réaction (2) et on obtient $\Delta_r S_2^\circ = -188 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc une pente de $+0,188$ en travaillant dans un graphique traditionnel où l'enthalpie libre standard s'exprime en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Entre 1363 K et 1500 K, le magnésium est à l'état gaz et on trouve alors $\Delta_r S_2^\circ = -295 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ et donc une pente $+0,295$. Cette valeur montre bien la rupture des pentes que l'on peut voir sur le graphique proposé dans l'énoncé.

26. On a 1500 °C = 1773 K, cela nous permet de déterminer les états physiques des corps concernés. La réaction est donc $\frac{1}{2}\text{UF}_{4\text{liq}} + \text{Mg}_{\text{gaz}} \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{U}_{\text{liq}} + \text{MgF}_{2\text{liq}}$.

27. Par définition, l'affinité chimique est $\mathcal{A} = RT \frac{K^\circ(T)}{Q}$. Or, $\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T)$. Ici, le quotient de réaction est vraisemblablement $Q = \frac{P^\circ}{P_{\text{Mg}}}$. Cette expression suppose que tous les autres liquides sont seuls dans leur phase et donc que les liquides ne sont pas solubles entre eux pour former une solution. Comme $\Delta_r G^\circ = \Delta_r G_B^\circ - \Delta_r G_A^\circ$, on peut en conclure que l'expression de l'affinité chimique est donc : $\mathcal{A} = \Delta_r G_A^\circ - \Delta_r G_B^\circ + RT \ln \frac{P_{\text{Mg}}}{P^\circ}$.

28. La réaction (D1) est thermodynamiquement favorisée à 1500 °C car on peut constater grossièrement sur le diagramme d'ELLINGHAM que l'écart des courbes est de l'ordre de : $\Delta_r G_A^\circ - \Delta_r G_B^\circ \simeq 50$ à $100 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Comme de plus à cette température, on a $RT \simeq 15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, il faudrait une pression assez faible pour que l'affinité chimique devienne négative. Si c'était le cas, on aurait $50 + 15 \ln \frac{P_{\text{Mg}}}{P^\circ} = 0$. Cela donnerait une pression $P_{\text{Mg}} \simeq 0,04 \text{ bar}$ nettement inférieure à la pression atmosphérique. Il est donc tout à fait vraisemblable que la pression de travail pour la réalisation industrielle de cette réaction chimique sera supérieure à cette valeur. Cela justifie donc l'affirmation faite au début de la réponse.

Problème n° 2 – Étude d'un cristal ionique

X MP 2005

A. Aspects structuraux du cristal de chlorure de sodium

1. Les expressions demandées sont classiques, $V = \frac{q_1}{4\pi\epsilon_0 r}$ et $U_2 = q_2 V$ soit $U_2 = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}$.

2. Remarquons le caractère symétrique de U_2 , qui permet d'écrire $q_i V_{j \rightarrow i} = q_j V_{i \rightarrow j}$; le facteur $\frac{1}{2}$ dans l'expression de U_3 évite de compter deux fois l'énergie d'interaction des particules i et j . On peut en effet écrire l'expression proposée $U_3 = \sum_{i>j} q_i V_j$, où V_j est le potentiel total créé au point où se trouve q_j par les charges q_i ($i \neq j$).

3. Le résultat précédent se généralise immédiatement sous la forme $U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i V_i$, le potentiel V_i étant la

somme des effets des charges autres que la charge q_i , donc $V_i = \sum_{j \neq i, j=1}^N V_{j \rightarrow i}$ puisqu'on ne peut pas prendre en compte d'effet d'une charge sur elle-même. Ici encore, le facteur $\frac{1}{2}$ évite de compter deux fois les termes identiques $q_i V_{j \rightarrow i}$ et $q_j V_{i \rightarrow j}$ qui décrivent l'interaction des charges q_i et q_j .

4. Chaque ion sodium a six plus proches voisins, tous des ions chlorure. L'énergie d'interaction de l'ion sodium avec ces six plus proches voisins est $U_{\text{ppv}} = 6 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$. Sur le schéma de l'énoncé, les six plus proches voisins de l'ion Na^+ situé au centre de la maille sont les six ions Cl^- situés aux six centres des six faces du cube.

5. Une seconde couche de voisins de l'ion Na^+ central comporte les douze ions Na^+ situés aux centres des douze arêtes du cube. Ils sont situés à la distance $r' = \sqrt{2}r$ de l'ion central et l'énergie d'interaction correspondante prend la forme $U_{\text{sc}} = 12 \times \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{2}r}$.

6. La troisième couche est formée des huit ions chlorure situés aux huit sommets du cube, à la distance $r'' = \sqrt{3}r$ du centre, avec pour énergie potentielle $U_{\text{tc}} = 8 \times \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 \sqrt{3}r}$. On en déduit, en poursuivant l'opération

de regroupement des ions de plus en plus distants, l'expression $U_+ = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \left(6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots \right)$.

7. L'énergie coulombienne U_- d'un ion Cl^- avec le reste du cristal s'obtient à partir du résultat précédent en faisant la substitution $+e \rightarrow -e$, ce qui impose donc $U_- = U_+$. On en déduit qu'une mole de paires (Na^+ , Cl^-) a pour énergie $U_{\text{coul}} = \frac{1}{2} \mathcal{N}_A (U_+ + U_-)$, qui prend évidemment la forme $U_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \alpha \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{1}{r}$ avec pour

constante de Madelung $\alpha = 6 - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} + \dots$.

8. Puisqu'on se trouve au voisinage d'un minimum, on s'attend à une forme en « cuvette » avec un développement de la forme $U_{\text{tot}}(r) = U_{\text{tot}}(r_0) + \frac{k_n}{n!} (r - r_0)^n$ où le premier ordre non nul n du développement est forcément pair ($n = 2p > 0$; $n = 2$ dans le cas le plus simple) et où $k_n > 0$.

9. L'existence du minimum impose $0 = -\mathcal{N}_A \frac{d}{dr} \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - B \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ soit $\boxed{\frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}}$.

10. On a montré que $\boxed{B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right)}$. On en déduit ensuite la valeur de $U_{\text{eq}} = U_{\text{tot}}(r = r_0)$ sous la forme $U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} - B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) \right)$ ou, après simplification, $\boxed{U_{\text{eq}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{\rho}{r_0}\right)}$.

11. La maille conventionnelle du cristal, de volume $a^3 = (2r)^3$, renferme exactement quatre éléments stoechiométriques NaCl puisqu'elle comporte :

- un ion Na^+ au centre de la maille ;
- douze ions Na^+ aux centres des arêtes, partagés chacun entre quatre mailles adjacentes en comptant donc pour $12 \times \frac{1}{4} = 3$ ions Na^+ ;
- six ions Cl^- aux centres des faces, partagés chacun entre deux mailles adjacentes et comptant donc pour $6 \times \frac{1}{2} = 3$ ions Cl^- ;
- et enfin, huit ions Cl^- aux huit sommets du cube, partagés chacun entre huit cubes adjacents et comptant donc pour un seul ion Cl^- .

Finalement, le volume occupé par une mole de paires (Na^+ , Cl^-) est bien $\boxed{V_{\text{mol}} = \frac{1}{4} \mathcal{N}_A (2r)^3 = \mathcal{N}_A (2r^3)}$. On en

déduit que $\chi = -\frac{6\mathcal{N}_A r^2}{2\mathcal{N}_A r^3} \frac{dr}{dP}$ ou enfin $\boxed{\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}}$.

12. Le travail des forces de pression exercé sur une mole du cristal vaut $-PdV = -6P\mathcal{N}_A r^2 dr$ qui est aussi égal à dU_{tot} , d'où $\boxed{P = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A r^2} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr}}$. On en déduit $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \left(\frac{1}{r^2} \frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} - \frac{2}{r^3} \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right)$ qui, au voisinage

de l'équilibre $r = r_0$, prend la forme $\frac{dP}{dr} = -\frac{1}{6\mathcal{N}_A} \frac{1}{r_0^2} U_0''$ puisque $\left. \frac{dU_{\text{tot}}}{dr} \right|_{r=r_0} = 0$. L'expression de $\chi = -\frac{3}{r} \frac{dr}{dP}$

s'en déduit, dans le cas de l'équilibre $r = r_0$, sous la forme $\boxed{\chi = \frac{18\mathcal{N}_A r_0}{U_0''}}$.

13. On a vu $\frac{dU_{\text{tot}}}{dr} = \mathcal{N}_A \left(\frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} - \frac{B}{\rho} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ donc $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$, qui s'écrit aussi $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(-\frac{2}{r^3} + \frac{1}{r_0^2 \rho} \exp\left(\frac{r_0 - r}{\rho}\right) \right)$. Pour $r = r_0$, il vient donc $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$.

On en déduit aisément l'expression $\frac{18r_0^4}{\alpha\chi} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$, soit aussi $\boxed{\frac{\rho}{r_0} = \left(2 + \frac{18r_0^4}{\alpha\chi} \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} \right)^{-1}}$.

14. On obtient $\boxed{\frac{\rho}{r_0} = 0,114}$ donc $\rho = 32,1 \text{ pm}$ et $\boxed{B = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} \exp\left(\frac{r_0}{\rho}\right) = 1,06 \times 10^{-15} \text{ J}}$.

15. On peut écrire $E_R = -(E_{\text{coul}} + E_{\text{rep}})$ avec $\boxed{E_{\text{coul}} = -\mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} = -859 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ (terme coulombien

attractif) et $\boxed{E_{\text{rep}} = \mathcal{N}_A B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \mathcal{N}_A \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2} = 97,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$ (terme répulsif) donc finalement l'énergie

réticulaire du cristal prend la forme $\boxed{E_R = 761 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$.

B. Dilatation thermique du cristal

16. Une position d'équilibre correspond à $\frac{dU}{dx} = kx - ksx^2 = 0$; on a donc les deux solutions $x_1 = 0$ et $x_2 = 1/s$. Une telle position est stable si $\frac{d^2 U}{dx^2} = k(1 - 2sx) > 0$; on a alors $\left. \frac{d^2 U}{dx^2} \right|_{x_1} = k > 0$ tandis que

$\left. \frac{d^2 U}{dx^2} \right|_{x_2} = -k < 0$. Rester au voisinage de la position d'équilibre stable x_1 impose donc de rester à distance de

$x_2 = 1/s$: il faut donc imposer la condition $\boxed{|x| \ll \frac{1}{s}}$. L'équation du mouvement s'écrit alors $m\ddot{w} = -\frac{dU}{dx}$ soit

$$\boxed{m\ddot{x} + kx(1 - sx) = 0}$$

17. La solution proposée s'écarte peu (au maximum de $f(t)$ en valeur relative) de la solution harmonique de pulsation ω_0 qu'on obtiendrait si $s = 0$. On obtient $\ddot{x} = -A\omega_0^2 \cos \omega_0 t + A\ddot{f}$ donc $\omega_0^2 f + \ddot{f} = \omega_0^2 s A (\cos \omega_0 t + f)^2$ ou, puisque $|As| \ll 1$, $\omega_0^2 f + \ddot{f} \simeq \omega_0^2 s A \cos^2 \omega_0 t$.

18. La solution de cette équation différentielle linéaire à coefficients constants est la somme de la solution générale sans second membre, $f_h(t) = \lambda \cos(\omega_0 t + \varphi)$, et de la solution particulière $f_p(t) = a \cos 2\omega_0 t + b$ proposée par l'énoncé, qui convient sous réserve que $b - 2a \cos 2\omega_0 t = \frac{As}{2} (1 + \cos 2\omega_0 t)$. La solution générale de l'équation sans second membre ne nous intéresse pas ici puisqu'elle est déjà prise en compte dans la forme proposée par l'énoncé; il ne reste donc à écrire que $a = -\frac{As}{6}$ et $b = \frac{As}{2}$. Le déplacement moyen est alors $\langle x \rangle = Ab$ soit

$$\langle x \rangle = \frac{A^2 s}{2}.$$

19. L'énergie de l'oscillateur peut s'écrire $E = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k x^2 - \frac{1}{3} k s x^3$ avec pour terme cinétique principal, en négligeant les termes liés à $f(t)$, $\frac{1}{2} m \dot{x}^2 \simeq \frac{1}{2} m A^2 \omega_0^2 \sin^2 \omega_0 t$ et pour terme potentiel principal $U(x) \simeq \frac{1}{2} k x^2 \simeq \frac{1}{2} k A^2 \cos^2 \omega_0 t$. On en déduit $E \simeq \frac{1}{2} k A^2$ et on peut encore écrire $\langle x \rangle = \frac{s}{k} E$.

20. Comme pour n'importe quelle fonction, le développement limité prend la forme $\Delta E = \frac{1}{2!} U_0'' x^2 + \frac{1}{3!} U_0''' x^3$. On pourra donc utiliser les résultats développés ci-dessus en posant $k = U_0''$ et $s = -\frac{U_0'''}{2U_0''}$. En particulier, on

peut écrire $\langle x \rangle = \frac{s}{k} E$ sous la forme $\langle x \rangle = -\frac{U_0'''}{2 U_0''^2} \Delta E$.

21. La dilatation globale du cristal entraîne une augmentation relative de toutes les longueurs données par le coefficient de dilatation linéaire λ (il s'agit d'un coefficient relatif, qui se mesure en K^{-1} , comme le montrent les applications numériques proposées à la question suivante), selon $\langle r - r_0 \rangle = \lambda r_0 \Delta T$. On en déduit $-\frac{U_0'''}{2 U_0''^2} \Delta E = \lambda r_0 \Delta T$, ce qui est compatible avec le modèle de vibration des ions pour expliquer ΔT sous réserve que $C_P = -\frac{2 U_0''^2}{U_0'''} \lambda r_0$, qui prend encore la forme $\lambda = -\frac{C_P U_0'''}{2 r_0 U_0''^2}$.

22. On a déjà montré plus haut que $\frac{d^2 U_{\text{tot}}}{dr^2} = -\mathcal{N}_A \left(\frac{2\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^3} - \frac{B}{\rho^2} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$ donc $U_0'' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^3} \left(\frac{r_0}{\rho} - 2 \right)$ pour $r = r_0$, puisqu'on a montré que $B \exp\left(-\frac{r_0}{\rho}\right) = \frac{\alpha e^2 \rho}{4\pi\epsilon_0 r_0^2}$. Par dérivation, $\frac{d^3 U_{\text{tot}}}{dr^3} = \mathcal{N}_A \left(\frac{6\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r^4} - \frac{B}{\rho^3} \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) \right)$

donc, pour $r = r_0$, on obtient $U_0''' = \frac{\mathcal{N}_A \alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0^4} \left(6 - \frac{r_0^2}{\rho^2} \right)$. On en déduit l'expression du coefficient de dilatation

linéaire, $\lambda = \frac{C_P (r_0^2 - 6\rho^2) 4\pi\epsilon_0 r_0}{2 \mathcal{N}_A \alpha e^2 (r_0 - 2\rho)^2}$. Numériquement, $\lambda = 45,2 \times 10^{-6} K^{-1}$.

La bonne coïncidence avec la valeur mesurée valide le modèle choisi pour l'expression de l'énergie totale U_{tot} .

C. Détermination des enthalpies d'hydratation grâce aux mesures thermodynamiques et électrochimiques

23. On cherche l'enthalpie de la réaction (R) de bilan $H^+(g) \rightarrow H^+(aq)$; on connaît par ailleurs les enthalpies des réactions suivantes :

- formation du proton, $\frac{1}{2} H_2(g) \rightarrow H^+(aq) + e^-$: $\Delta H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(H^+(aq)) = 0$;
- ionisation de l'hydrogène, $H(g) \rightarrow H^+(g) + e^-$: $\Delta H_1^\circ = \Delta_I H^\circ(H) = 1\,311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- liaison de l'hydrogène, $H_2(g) \rightarrow 2H(g)$; $\Delta H_3^\circ = D_{H_2} = 436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a alors (R) = (1) - (2) - $\frac{1}{2}$ (3), donc $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+) = \Delta_f H^\circ(H^+(aq)) - \Delta_I H^\circ(H) - \frac{1}{2} D_{H_2}$; numériquement,

on obtient $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(H^+) = -1\,519 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

24. La première réaction recherchée (R') a pour bilan $Cl^-(g) \rightarrow Cl^-(aq)$; on l'inclut dans l'ensemble de réactions ci-après :

- réaction (1), $\text{Cl}(g) + e^- \rightarrow \text{Cl}^-(g)$, $\Delta H_1^\circ = -\Delta_{\text{AE}}H(\text{Cl}) = -348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (2), $\text{H}^+(g) \rightarrow \text{H}^+(aq)$, $\Delta H_2^\circ = \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+) = 0$ dans l'échelle du proton ;
- réaction (3), $\text{H}(g) \rightarrow \text{H}^+(g) + e^-$, $\Delta H_3^\circ = \Delta_{\text{I}}H^\circ(\text{H}) = 1\,311 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (4), $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) \rightarrow \text{H}(g)$, $\Delta_r H_4^\circ = \frac{1}{2}D_{\text{H}_2} = 218 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (5), $\frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{Cl}(g)$, $\Delta_r H_5^\circ = \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} = 121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Le bilan de ces six réactions est celle de formation de $\text{HCl}(aq)$, espèce totalement soluble, puisque leur somme s'écrit $\frac{1}{2}\text{H}_2(g) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{H}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$ avec $\Delta H_6^\circ = \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{HCl}, aq) = -166,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On en déduit $\Delta H_6^\circ = \Delta H_{(R')}^\circ + \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ$, d'où on déduit l'expression et la valeur numérique demandées,

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{HCl}, aq) + \Delta_{\text{AE}}H(\text{Cl}) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+) - \Delta_{\text{I}}H^\circ(\text{H}) - \frac{D_{\text{H}_2} + D_{\text{Cl}_2}}{2} = -1\,468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La seconde réaction cherchée (R'') a pour bilan $\text{Na}^+(g) \rightarrow \text{Na}^+(aq)$; on peut encore l'obtenir comme bilan des réactions de la liste ci-après :

- réaction (1), $\text{Na}^+(g) + e^- \rightarrow \text{Na}(g)$, $\Delta H_1^\circ = -\Delta_{\text{I}}H(\text{Na}) = -495,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (2), $\text{Na}(g) \rightarrow \text{Na}(s)$, $\Delta H_2^\circ = -L_s(\text{Na}) = -107,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (3), $\text{Na}(s) + \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) \rightarrow \text{NaCl}(s)$, $\Delta H_3^\circ = \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{NaCl}, s) = -411,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (4), $\text{NaCl}(s) \rightarrow \text{Na}^+(aq) + \text{Cl}^-(aq)$, $\Delta H_4^\circ = \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{NaCl}) = 3,89 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (5), $\text{Cl}^-(aq) \rightarrow \text{Cl}^-(g)$, $\Delta H_5^\circ = -\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = 1\,468 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;
- réaction (6), $\text{Cl}^-(g) \rightarrow \text{Cl}(g) + e^-$, $\Delta H_6^\circ = \Delta_{\text{AE}}H^\circ(\text{Cl}) = 348,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.
- réaction (7), $\text{Cl}(g) \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g)$, $\Delta H_7^\circ = -\frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2} = -121 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On a donc $\Delta H_{(R'')}^\circ = \Delta H_1^\circ + \Delta H_2^\circ + \Delta H_3^\circ + \Delta H_4^\circ + \Delta H_5^\circ + \Delta H_6^\circ + \Delta H_7^\circ$, ce qui mène encore à l'expression littérale demandée,

$$\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -\Delta_{\text{I}}H(\text{Na}) - L_s(\text{Na}) + \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{NaCl}, s) + \Delta_{\text{dis}}H^\circ(\text{NaCl}) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) + \Delta_{\text{AE}}H^\circ(\text{Cl}) - \frac{1}{2}D_{\text{Cl}_2}$$

et à la valeur numérique $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

25. Comme on l'a vu en établissant les deux expressions ci-dessus, $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = f_{\text{Cl}}(T) - \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$ tandis que $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = f_{\text{Na}}(T) + \Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{H}^+)$, la fonction $f_{\text{A}}(T)$ ne dépendant que de l'atome A et pas du choix d'échelle. Passant de l'échelle du proton à l'échelle absolue, on obtient donc $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = 685,4 - 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou enfin la valeur $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Na}^+) = -404,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, tandis que $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = -1468 + 1090 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ou enfin la valeur $\Delta_{\text{hyd}}H^\circ(\text{Cl}^-) = -378 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Les deux enthalpies d'hydratation sont alors de même signe, elles sont exothermiques, ce qui rend compte de manière satisfaisante de la formation de liaisons entre les ions et leur solvant. Cette échelle absolue est donc préférable sur le plan qualitatif à l'échelle du proton, pour laquelle le décalage est très élevé et dépend du signe de l'ion étudié, menant à des valeurs numériques sans signification chimique directe. Enfin, on peut remarquer que l'enthalpie de dissolution de NaCl dans l'eau est légèrement positive ; cette dissolution est donc légèrement endothermique. On peut donc s'attendre à deux effets thermiques pour cette réaction :

- menée dans des conditions adiabatiques, elle se traduira par un léger refroidissement de la solution au fur et à mesure de la dissolution
- la dissolution sera favorisée à haute température, par application de la loi de Van't Hoff.

26. Les deux demi-équations rédox $\text{H}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}\text{H}_2(g)$ et $\text{Na}^+(aq) + e^- \rightleftharpoons \text{Na}(s)$ ont pour bilan réactionnel $\text{H}^+(aq) + \text{Na}(s) \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2 + \text{Na}^+(s)$; cette réaction (E) a pour enthalpie standard $\Delta H_{(E)}^\circ = \Delta_{\text{f}}H^\circ(\text{Na}^+(aq))$ (les trois autres enthalpies de formation du bilan étant nulles par convention) tandis que son entropie standard est donnée par $\Delta S_{(E)}^\circ = S^\circ(\text{Na}^+(aq)) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(g)) - S^\circ(\text{Na}(s))$. Par ailleurs, cette réaction est, comme tout

bilan rédox, caractérisée par la condition d'équilibre $E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) + \frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{Na}^+}}{a_{\text{Na}}} = E^\circ(\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)) + \frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{\sqrt{a_{\text{H}_2}}}$, ce que l'on peut encore écrire sous la forme $\frac{RT}{e\mathcal{N}_A} \ln K = E^\circ(\text{H}^+(aq)/\text{H}_2(g)) - E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s))$,

où K est la constante thermodynamique de la réaction (E). Comme de plus $RT \ln K = -\Delta G_{(E)}^\circ$ et $\frac{d}{dT} \Delta G_{(E)}^\circ = -\Delta S_{(E)}^\circ$, on arrive aux deux relations $e\mathcal{N}_A E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = \Delta H_{(E)}^\circ - T \Delta S_{(E)}^\circ$ et $e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) = -\Delta S_{(E)}^\circ$, d'où aussi les deux relations demandées, pour l'entropie

$$S^\circ(\text{Na}^+(aq)) = S^\circ(\text{Na}(s)) - \frac{1}{2}S^\circ(\text{H}_2(g)) - e\mathcal{N}_A \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) \text{ et pour l'enthalpie}$$

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq)) = \epsilon \mathcal{N}_A \left[E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) - T \frac{d}{dT} E^\circ(\text{Na}^+(aq)/\text{Na}(s)) \right].$$

À la température de 298 K, l'application numérique mène à

$$\Delta_f H^\circ(\text{Na}^+(aq)) = -239,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } S^\circ(\text{Na}^+(aq)) = 60,47 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

D. Modèle d'interprétation de l'interaction ion-solvant

27. Lors du déplacement demandé, la charge dq est soumise aux effets de la coquille sphérique, caractérisée par le champ radial (pour des raisons de symétrie) donné par $\mathbf{E} = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r^2} \mathbf{e}_r$ (au vu du théorème de Gauss) en coordonnées sphériques de centre O (au centre de la coquille) ; le potentiel électrostatique associé est $V = \frac{q}{4\pi\epsilon_0 r}$ (si on le prend nul à l'infini).

Pour ajouter la charge dq , l'opérateur doit exercer une force $d\mathbf{f}$ opposée à la force électrostatique et le travail fourni est aussi opposé au travail de la force électrostatique : $\delta W = -\delta W_{\text{el}} = dE_p$ où l'énergie potentielle électrostatique varie depuis sa valeur initiale nulle à l'infini jusqu'à sa valeur finale $\frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$ à la surface de la

coquille sphérique déjà formée. Il reste donc $\delta W = \frac{q dq}{4\pi\epsilon_0 R}$.

28. La charge q tant uniformément répartie sur une surface de rayon R constant, on définit l'énergie électrostatique demandée comme la somme des travaux de constitution de la coquille à partir de charges initialement toutes prises à l'infini : $U_0 = \int_{q=0}^Q \delta W$ donc $U_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q^2}{2R}$.

29. D'après l'énoncé, toutes les équations de l'électrostatique dans un solvant sont décrites en faisant la substitution $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon_r$; compte tenu de $Q = ze$, il vient donc $U_s = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 \epsilon_r} \frac{z^2 e^2}{2R}$.

30. La solvation mène de l'ion libre (énergie U_0) à l'ion solvaté (énergie U_s) ; assimilant l'enthalpie libre de réaction à la variation d'énergie électrostatique molaire, $\Delta_{\text{IS}} G = \mathcal{N}_A (U_s - U_0)$ prend la forme

$$\Delta_{\text{IS}} G = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \left(\frac{1}{\epsilon_r} - 1 \right). \text{ Puisque } \epsilon_r > 1, \text{ cette enthalpie est toujours négative : la solvation est toujours}$$

thermodynamiquement favorisée. Dans l'eau, $\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} G = -683 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; dans le benzène,

$$\Delta_{\text{Na}^+, \text{C}_6\text{H}_6} G = -392 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}. \text{ Le deuxième cas est nettement moins favorable car le benzène est un}$$

solvant peu polaire qui solvate moins bien les ions que l'eau.

31. La relation de Gibbs-Helmholtz $\Delta H^\circ = -T^2 \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta G^\circ}{T} \right)$ pour la solvation donne

$$\Delta_{\text{IS}} H = -T^2 \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 R} \frac{d}{dT} \left(\frac{1}{T\epsilon_r} \right) \text{ donc } \Delta_{\text{IS}} H = \frac{\mathcal{N}_A z^2 e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r R} \left(1 + \frac{T}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right). \text{ Pour } T = 298 \text{ K, on trouve}$$

$$\Delta_{\text{Na}^+, \text{H}_2\text{O}} H = -3,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

L'accord est très peu satisfaisant (il s'en faut de deux ordres de grandeur) et le modèle doit être, en l'état, rejeté. pour obtenir un accord, il faudrait un rayon R' tel que $\Delta_{\text{hyd}} H^\circ(\text{Na}^+) = \frac{\mathcal{N}_A e^2}{8\pi\epsilon_0 \epsilon_r R'} \left(1 + \frac{T}{\epsilon_r} \frac{d\epsilon_r}{dT} \right)$ ou, après calcul, $R' = 1,16 \text{ pm}$, ce qui n'est pas raisonnable.